(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3853985号
(P3853985)
(45)発行日　平成18年12月6日(2006.12.6)　(24)登録日　平成18年9月15日(2006.9.15)

(51)Int.Cl.		F I		
A01N 59/16	***(2006.01)***	A01N	59/16	Z
A01N 25/22	***(2006.01)***	A01N	25/22	
A01N 25/32	***(2006.01)***	A01N	25/32	
A01N 37/06	*(2006.01)*	A01N	37/06	
A01N 37/10	*(2006.01)*	A01N	37/10	

請求項の数 1　(全 16 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平10-219269
(22)出願日　平成10年8月3日(1998.8.3)
(65)公開番号　特開2000-44417(P2000-44417A)
(43)公開日　平成12年2月15日(2000.2.15)
審査請求日　平成13年4月18日(2001.4.18)
審判番号　不服2005-7703(P2005-7703/J1)
審判請求日　平成17年4月28日(2005.4.28)

(73)特許権者　598103716
有限会社　健康百二十才
大阪府富田林市横山１６６番地の１
(74)代理人　100074561
弁理士　柳野　隆生
(72)発明者　秦　忠世
大阪府大阪市阿倍野区松崎町三丁目７番４号
(72)発明者　丸岡　俊之
大阪府豊中市蛍池中町二丁目１番２号

合議体
審判長　脇村　善一
審判官　天野　宏樹
審判官　井上　彌一
最終頁に続く

(54)【発明の名称】鉄イオン含有殺菌液

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
（ＩＩＩ）価の鉄イオン（Fe^{3+}）の含有量が５００乃至１５００ｐｐｍおよびＬ－アスコルビン酸の含有量が５００乃至２０００ｐｐｍであって、ソルビン酸および安息香酸の少なくとも１種または２種を含有し、その含有量が２００乃至２０００ｐｐｍであることを特徴とする殺菌液。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、手や傷口の消毒を始めとして、家具、器具、物品の消毒、調理前の生鮮食品の消毒に至るまで、幅広く使用し得る、（ＩＩＩ）価の鉄イオン（Fe^{3+}）およびＬ－アスコルビン酸並びにソルビン酸および安息香酸の少なくとも１種または２種を含有した殺菌液、に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
最先進国である米国の進んだ道路網、通信網、多額の予算、多数の防疫センター（Center of Disease Control,ＣＤＣ）職員、進んだ医療にも関わらず、大腸菌Ｏ－１５７が発見されて以来１６年を経た現在でも、なお年間２万人を越える患者を出し、２００人に上る死者が出ている。日本においても、１９９６年に多数の集団感染を引き起こしたが、このＯ－１５７は、僅かの菌数で感染が成立し、環境中の何処でも生存可能な「超微生物」で

あるという学者もいる程、未だ制圧には程遠いのが現状であり、それに加えて多剤耐性のブドウ球菌（ＭＲＳＡ）や結核菌の横行になすすべもないのは周知の事実である。

【０００３】

ましてや、発展途上国においては、相も変わらず赤痢やコレラなどの経口伝染病が跋扈し、結核などの呼吸器伝染病も蔓延している。現在、世界の結核の患者数は２０００万人で、その多くはアフリカなどの発展途上国ではあるが、毎年８００万人が新たに発症し、年間の死亡者数は３００万人を越えているといわれている。これらの事実は、感染症に対する無知や公衆衛生の低さもさることながら、一つには人間側に瞬時に殺菌し得て、かつ安全度の高い消毒薬を持ち合わせていないことにも、その原因があるといえる。

【０００４】

現在、日常汎用されている消毒法および殺菌法のうち、熱、放射線などを用いる物理的方法以外の化学的方法として、アルコール類、フェノール類、ハロゲン化合物、４級アンモニウム塩、ビグアナイド系薬剤、アルデヒド類、などが実用化されている。しかし、殺菌効果が高く、安全かつ低毒性であり、安定性および保存性に優れ、しかも安価であるなどの条件を満足させるものはない。例えば、商品名をヒビテンというビグアナイド系薬剤は、ベストセラーの優れた消毒薬ではあるが、芽胞には無効である。また、一部の菌には耐性株が認められており、それが院内感染の原因になっていることが知られている。抗生物質の例をみるまでもなく、菌体に違和感を有する化学合成品に対しては、それを無効にする酵素の産生または代替酵素の産生によって、必ずや耐性株が出現し、それが人類の脅威となって再び姿を現している。

【０００５】

ある種の金属イオンが、一定濃度以上で殺菌作用を有していることは、既に知られていて、水銀製剤などに応用されてきた。しかし、水銀は生体に全く不必要な重金属で、しかも猛毒であるため、上述のような各種消毒薬の開発にともない、消毒薬の地位を譲り、それ以来金属イオンを利用した消毒薬はほとんど返りみられていない。最近、金属元素が生体の必須物質として認識され、かっては毒薬や錬金術として発展してきたうえに、近年の環境汚染物質としての暗いイメージは払拭され、積極的に私たちの健康を守る重要な因子の一つと考えられるようになり、米国のスーパーマーケットなどでは、食料品と一緒に色々なミネラル類や、それらを配合した錠剤が所狭しと並べられている。

【０００６】

各種金属イオンについて、金属イオン濃度の上限を１０００ｐｐｍとし、且つ最も高い効果を示す濃度に設定し、その殺菌作用を主要な病原菌について試験した。試験の方法は、供試菌の懸濁液（１×１０^{9}cells／生理食塩液－ｍｌ）を金属イオン溶液に２重量％添加して、菌との接触時間を６０分とした後、処理液の１０μｌを採取して、培地に植菌し、それぞれの菌の最適環境で培養を行い、菌の生育状態を観察した。その結果、芽胞菌を除いて、同じような結果を示した。グラム陽性菌の代表としてブドウ球菌の中からメチシリン耐性黄色ブドウ球菌(methicillin resistant Staphylococcus aureus, ＭＲＳＡ）を、グラム陰性菌の代表として大腸菌の中から大腸菌Ｏ－１５７(Escherichia coli 0-157)を、選んで試験を行った。その試験結果を表１に示した。表１からわかるように、(II)価の銅イオン（Ｃｕ$^{2+}$）および（III)価の鉄イオン（Ｆｅ$^{3+}$）に殺菌作用が認められた。菌の生育状態は、菌が何らの障害なく通常通り生育したものを＋＋、ダメージを受けて生育がやや不良のものを＋、ダメージを受けて生育不良のものを±、生育せず死滅したものを－とした。

【０００７】

【表１】

表１　各種金属イオンの殺菌作用

金属イオン	化合物名	生育状態	
		ＭＲＳＡ	Ｏ－１５７
Cu^{2+}	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	－	－
Zn^{2+}	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	＋	－
Mn^{2+}	$MnSO_4 \cdot 5H_2O$	＋＋	＋＋
Co^{2+}	$CoCl_2 \cdot 2H_2O$	＋＋	＋＋
Ni^{2+}	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	＋	＋
Li^{+}	$Li_2SO_4 \cdot H_2O$	＋＋	＋＋
Ca^{2+}	$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	＋＋	＋＋
Mg^{2+}	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	＋＋	＋＋
Si^{4+}	SiO_2	＋＋	＋＋
Rb^{+}	Rb_2SO_4	＋＋	＋＋
Al^{3+}	$Al_2(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	＋	＋
Fe^{2+}	$FeCl_2$	＋	＋
	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	＋	＋
	$Fe(CH_3CHOHCOO)_2 \cdot 3H_2O$	＋	＋
	$FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$	＋	＋
	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	＋	＋
Fe^{3+}	$FeCl_3$	－	－
	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	－	－
	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	－	－
	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$	－	－
	$FeC_6H_5O_7 \cdot nH_2O$	－	－
	$FePO_4 \cdot nH_2O$	－	－

【０００８】

次に、（III)価の鉄イオン（Fe^{3+}）の殺菌作用について、その濃度と菌との接触時間との関係をみると、表２に示すように４００ｐｐｍ以上で徐々に効果を示し、１０００ｐｐｍでは菌との接触時間が５分で殺菌効果を示すことがわかった。菌の生育状態は、表１の場合と同じ評価によった。

【０００９】

【表２】

表２　（III）価鉄イオンの殺菌作用

Fe^{3+}としての濃度（ｐｐｍ）	菌との接触時間	生育状態	
		ＭＲＳＡ	Ｏ－１５７
１００	１０秒	＋＋	＋＋
	１分	＋＋	＋＋
	５分	＋＋	＋＋
２００	１０秒	＋＋	＋＋
	１分	＋＋	＋＋
	５分	＋＋	＋＋
４００	１０秒	＋＋	＋＋
	１分	＋＋	＋＋
	５分	＋	±
８００	１０秒	＋	＋
	１分	＋	±
	５分	±	－
１０００	１０秒	＋	±
	１分	＋	±
	５分	±	－

【００１０】

一方、食品添加物として保存料に認められている、ソルビン酸、ソルビン酸カリウム、安息香酸、安息香酸ナトリウム、などの殺菌作用について、濃度を１０００ｐｐｍとし、菌との接触時間を５～１２０分とした後、処理液の１０μｌを採取して、培地に植菌し、それぞれの菌の最適環境で培養を行い、菌の生育状態を観察した。メチシリン耐性黄色ブドウ球菌（ＭＲＳＡ）および大腸菌Ｏ－１５７についての試験結果は表３に示したように、短時間での殺菌作用はなく、接触時間を３０～６０分として、漸く静菌作用または殺菌作用を示すに過ぎない。菌の生育状態は、菌が何らの障害なく通常通り生育したものを＋＋、ダメージを受けて生育がやや不良のものを＋、ダメージを受けて生育不良のものを±、殺菌作用よりも静菌作用の色合いが濃いものを（－）、生育せず死滅したものを－とした。

【００１１】

【表３】

表３　食品保存料の殺菌作用

食品保存料	菌との接触時間	生育状態	
		ＭＲＳＡ	Ｏ－１５７
ソルビン酸	５分	＋＋	＋
	１５	＋	＋
	３０	(－)	(－)
	６０	(－)	(－)
	１２０	(－)	(－)
ｿﾙﾋﾞﾝ酸ｶﾘｳﾑ	５分	＋＋	＋＋
	１５	＋	＋
	３０	±	－
	６０	(－)	(－)
	１２０	(－)	(－)
安息香酸	５分	＋＋	＋＋
	１５	＋	＋
	３０	(－)	(－)
	６０	(－)	(－)
	１２０	(－)	(－)
安息香酸ﾅﾄﾘｳﾑ	５分	＋＋	＋＋
	１５	＋	＋
	３０	±	±
	６０	(－)	(－)
	１２０	(－)	(－)

【００１２】
【発明が解決しようとする課題】
病原菌は依然として人類の脅威となっているが、生体に親和性を有する、すなわち生体にとって、必須の構成成分である金属イオンおよび食品添加物に使用されているような化合物からなる、人や地球にやさしく、病原菌には峻烈な効果を示す、芽胞をも視野にいれた実用性の高い殺菌剤の開発が医療関係者および食品関係業界において課題となっていた。
【００１３】
【課題を解決するための手段】
本発明者は、生体には不必要で有害な重金属は除外して、各種金属イオンの水溶性化合物をでき得る限り入手して、その殺菌効果について検討した結果、鉄イオン含有殺菌液を提供するにいたった。すなわち、（ＩＩＩ）価の鉄イオン（Fe^{3+}）の含有量が５００乃至１５００ｐｐｍおよびＬ－アスコルビン酸の含有量が５００乃至２０００ｐｐｍであって、ソルビン酸および安息香酸の少なくとも１種または２種を含有し、その含有量が２００乃至２０００ｐｐｍであることを特徴とする殺菌液である。
【００１６】
【発明の実施の形態】
本発明にいう（III)価の鉄イオン（Fe^{3+}）とは、溶液中でFe^{3+}が存在することをいい、例えば、塩化第二鉄、塩化第二鉄・六水和物、硝酸第二鉄・六水和物、硝酸第二鉄・九水和物、硫酸第二鉄・ｎ水和物、リン酸第二鉄・ｎ水和物、クエン酸第二鉄・ｎ水和物、などを水に溶解することによって得られる。

【００１７】
本発明にいうソルビン酸とは、ソルビン酸のみならずソルビン酸塩を含むものであって、ソルビン酸塩としては、ソルビン酸カリウム、ソルビン酸ナトリウム、などを例示することができる。
【００１８】
本発明にいう安息香酸とは、安息香酸のみならず安息香酸塩を含むものであって、安息香酸塩としては、安息香酸カリウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カルシウム、安息香酸アンモニウム、安息香酸亜鉛、などを例示することができる。
【００２０】
本発明にいう病原菌とは、細菌やウイルスなどの病気の原因になる微生物をいい、腸管感染症、呼吸器感染症、尿路感染症など各種感染症の原因菌である、サルモネラ菌(Salmonella spp.)、赤痢菌(Shigella spp.)、腸炎ビブリオ(Vibrio parahaemolyticus)、コレラ菌(Vibrio choreae)、大腸菌Ｏ－１５７(Escherichia coli O-157)、カンピロバクター(Campylobacter jejuni)、偽膜性大腸炎菌(Clostridium difficile)、ウェルシュ菌(Clostridium perfringens)、エルシニア腸炎菌(Yersinia enterocolitica)、ピロリ菌(Helicobacter pylori)、アメーバ赤痢菌(Entemoeba histolytica)、セレウス菌(Bacillusu cereus)、ブドウ球菌(Staphilococcus spp.)、ボツリヌス菌(Clostridium botulinum)、インフルエンザ菌(Haemophilus influenzae)、肺炎球菌(Streptococcus pneumoniae)、クラミデア肺炎菌(Chlamidia pneumoniae)、レジオネラ肺炎菌(Legionella pneumoniae)、ブランハメラ菌(Branhamella catarrhalis)、結核菌(Mycobacterium tuberculosis)、マイコプラズマ(Mycoplasma pneumoniae)、Ａ型溶連菌(Storeptcoccus pyogenes)、ジフテリア菌(Corynebacterium diphtheriae)、百日咳菌(Bordetella pertussis)、オーム病菌(Chramidia psittaci)、緑膿菌(Pseudomonas aerginosa)、メチシリン耐性黄色ブドウ球菌(methicillin resistant Staphylococcus aureus, ＭＲＳＡ)、大腸菌(Escherichia coli)、肺炎桿菌(Klebsiella pneumoniae)、エンテロバクター(Enterobacter spp.)、プロテウス(Proteus spp.)、アシネトバクター(Acinetobacter spp.)、腸球菌(Enterococcus faecalis)、ブドウ球菌(Staphylococcus saprophyticus)、Ｂ型溶連菌(Storeptcoccus agalactiae)など、を例示することができる。
【００２１】
本発明にいう消毒とは、病原菌を死滅させることをいい、非病原性微生物の残存を問題にしていない。これに対し殺菌とは、病原性の微生物のみでなく、あるゆる微生物を全部殺すことを意味する。従って、消毒薬とは、消毒を化学物質により行う場合に、その化学物質を消毒薬という。
【００２２】
本発明の鉄イオン含有殺菌液の作用機序に関しては、いまだ充分に解明はされていないが、以下のように考えられる。すなわち、鉄は総ての生物にとって必須物質であり、食物中の鉄は（III)価の鉄イオンがアミノ酸やペプチドと結合した錯体である無機鉄化合物か、または動物蛋白と結合したヘム鉄、植物蛋白と結合した非ヘム鉄の形として存在し、身体の中では２００種類に及ぶ各種酵素と結合し、生命活動を支えている。また、ヘモグロビンの主成分としてO_2運搬を担っている。このように（III)価の鉄は活性型で、生体への影響力は(II)価の鉄よりはるかに大きく、また酸化力も強い。高等生物における鉄イオンは司令の元で、予め定まった酵素との秩序ある結合を行うが、単細胞生物においては、上記の強化剤などにより、一段と浸透作用が高まり、外部から細胞内に急速に侵入し、充満したFe^{3+}イオンはもはや規律を亡くして、雪崩をうって酵素、蛋白に結合し、細菌にとっては、これだけで致命傷となり得る。さらに、追い打ちをかけるかのように、その強い酸化力により、細胞壁などを極めて短時間で破壊するものと思われる。
【００２３】
本発明の鉄イオン含有殺菌液には、(II)価の銅イオン（Cu^{2+}）、(II)価の亜鉛イオン（Zn^{2+}）、あるいは雲母を原料とした各種の金属イオンを含有する抽出液、各種の植物由来の抗菌物質、すなわちフィトンチッドと呼ばれている物質で主として植物の精油成分が

これに当たり、例えばティトリーオイル、ティモール、ショーノウ、クローブ、カモミール、ユーカリ、オレガノなどの精油、各種のミネラルを含有した植物抽出液、各種の界面活性剤、などを微量添加することによって、その殺菌力を高めることができる。

【００２４】

【実施例】

本発明の鉄イオン含有殺菌液は、（III)価の鉄からなる化合物を水に溶解し、次いで安息香酸または安息香酸塩の水溶液を調製する。また、ソルビン酸またはソルビン酸塩を水に溶解し、ソルビン酸の水溶液を調製する。一方、Ｌ－アスコルビン酸を水に溶解し、Ｌ－アスコルビン酸の水溶液を調製する。殺菌液の組成に応じこれらの水溶液を混合し、鉄イオン含有殺菌液を製造する。次に本発明の詳細を実施例に基づいて説明するが、本発明の趣旨はこれらの実施例に限定されるものではない。

【００２５】

（実施例１）

（III)価の鉄イオン（Fe^{3+}）として塩化第二鉄・六水和物（$FeCl_3 \cdot 6H_2O$）について、ブドウ球菌の中からメチシリン耐性黄色ブドウ球菌（ＭＲＳＡ）を、大腸菌の中から大腸菌Ｏ－１５７を選び、（III)価の鉄イオン（Fe^{3+}）濃度を５００ｐｐｍから２０００ｐｐｍとし、ソルビン酸または安息香酸を１００ｐｐｍから２５００ｐｐｍまでの濃度とし、菌との接触時間を１０秒から５分とした後、その殺菌作用を試験した。試験の方法は、供試菌の懸濁液（1×10^9cells／生理食塩液－ｍｌ）を鉄イオン含有殺菌液に２重量％添加して、菌との接触時間を所定の時間とした後、処理液の１０μｌを採取して、培地に植菌し、それぞれの菌の最適環境で培養を行い、菌の生育状態を観察した。その結果は、表４および表５に示したように、（III)価の鉄イオン（Fe^{3+}）濃度１０００ｐｐｍおよびソルビン酸濃度１０００ｐｐｍの混合液では、ＭＲＳＡも大腸菌Ｏ－１５７も僅か１０秒の接触時間で死滅した。同等の殺菌効果は、ソルビン酸カリウム、安息香酸、安息香酸ナトリウムによっても得られた。菌の生育状態は、菌が何らの障害なく通常通り生育したものを＋＋、ダメージを受けて生育がやや不良のものを＋、ダメージを受けて生育不良のものを±、生育せず死滅したものを－とした。

【００２６】

【表４】

表４　(III)価鉄イオンと食品保存料との併用による殺菌作用（１）

Fe^{3+}としての濃度（ppm）	食品保存料		生育状態					
	化合物名	濃度（ppm）	MRSA			O－157		
			※10秒	※1分	※5分	※10秒	※1分	※5分
500	ソルビン酸カリウム	100	++	++	+	++	++	+
		200	++	+	±	++	+	±
		500	++	+	±	++	+	±
		1000	++	+	±	++	+	−
		1500	++	+	−	++	±	−
		2000	++	±	−	++	±	−
		2500	++	±	−	++	±	−
	安息香酸ナトリウム	100	++	++	+	++	++	+
		200	++	+	+	++	+	±
		500	++	+	±	++	+	±
		1000	++	+	±	++	+	−
		1500	++	+	−	++	+	−
		2000	++	±	−	++	±	−
		2500	++	±	−	++	±	−
1000	ソルビン酸カリウム	100	+	+	±	+	±	−
		200	+	±	−	+	±	−
		500	±	−	−	±	−	−
		1000	−	−	−	−	−	−
		1500	−	−	−	−	−	−
		2000	−	−	−	−	−	−
		2500	−	−	−	−	−	−
	安息香酸ナトリウム	100	+	+	±	+	±	−
		200	+	±	−	±	±	−
		500	±	−	−	±	−	−
		1000	−	−	−	±	−	−
		1500	−	−	−	−	−	−
		2000	−	−	−	−	−	−
		2500	−	−	−	−	−	−
	ソルビン酸	100	+	+	±	+	±	−
		200	+	±	−	+	±	−
		500	±	−	−	±	−	−
		1000	−	−	−	−	−	−
		1500	−	−	−	−	−	−
		2000	−	−	−	−	−	−
		2500	−	−	−	−	−	−

（※：殺菌液との接触時間）

【００２７】
【表５】

表５　(III)価鉄イオンと食品保存料との併用による殺菌作用（２）

Fe^{3+}としての濃度（ppm）	食品保存料		生育状態					
			MRSA			O－１５７		
	化合物名	濃度（ppm）	※10秒	※１分	※５分	※10秒	※１分	※５分
１５００	ソルビン酸カリウム	１００	＋	±	±	＋	±	－
		２００	＋	±	－	＋	±	－
		５００	±	－	－	－	－	－
		１０００	－	－	－	－	－	－
		１５００	－	－	－	－	－	－
		２０００	－	－	－	－	－	－
		２５００	－	－	－	－	－	－
	安息香酸ナトリウム	１００	＋	±	±	＋	±	－
		２００	＋	±	－	＋	±	－
		５００	±	－	－	±	－	－
		１０００	－	－	－	－	－	－
		１５００	－	－	－	－	－	－
		２０００	－	－	－	－	－	－
		２５００	－	－	－	－	－	－
	安息香酸	１００	＋	±	±	＋	±	－
		２００	＋	±	－	＋	±	－
		５００	±	－	－	±	－	－
		１０００	－	－	－	－	－	－
		１５００	－	－	－	－	－	－
		２０００	－	－	－	－	－	－
		２５００	－	－	－	－	－	－
２０００	ソルビン酸カリウム	１００	＋	±	±	＋	±	－
		２００	＋	±	－	＋	±	－
		５００	±	－	－	±	－	－
		１０００	－	－	－	－	－	－
		１５００	－	－	－	－	－	－
		２０００	－	－	－	－	－	－
		２５００	－	－	－	－	－	－
	安息香酸ナトリウム	１００	＋	±	±	＋	±	－
		２００	＋	±	－	±	±	－
		５００	±	－	－	±	－	－
		１０００	－	－	－	－	－	－
		１５００	－	－	－	－	－	－
		２０００	－	－	－	－	－	－
		２５００	－	－	－	－	－	－

（※：殺菌液との接触時間）

【００２８】

（実施例２）

(III)価の鉄イオン（Fe^{3+}）として塩化第二鉄・六水和物について、実施例１と同じくメチシリン耐性黄色ブドウ球菌（ＭＲＳＡ）と大腸菌Ｏ－１５７とを選び、(III)価の鉄イオン（Fe^{3+}）濃度を１０００ｐｐｍとし、ソルビン酸および安息香酸をそれぞれ５０ｐｐｍから５００ｐｐｍまでの濃度とし、菌との接触時間を１０秒から５分とした後、その殺菌作用を試験した。試験の方法は、実施例１と同様に行い、菌の生育状態を観察した

。その結果は、表６に示したように、（III)価の鉄イオン（Fe^{3+}）濃度が５００ｐｐｍ以上、好ましくは５００～１５００ｐｐｍ、ソルビン酸および安息香酸は、単独または併用で合計２００ｐｐｍ以上、好ましくは２００～２０００ｐｐｍ、を含有させることによって、優れた殺菌効果を示すことが明らかになった。

【００２９】

【表６】

表６　(III)価鉄イオンと食品保存料との併用による殺菌作用（３）

Fe^{3+}としての濃度（ppm）	食品保存料の組合せ		生育状態					
	化合物名	濃度（ppm）	MRSA			O－157		
			※10秒	※1分	※5分	※10秒	※1分	※5分
１０００	ソルビン酸カリウム 安息香酸ナトリウム	５０ ５０	＋	＋	－	＋	±	－
	ソルビン酸カリウム 安息香酸ナトリウム	１００ １００	＋	±	－	＋	±	－
	ソルビン酸カリウム 安息香酸ナトリウム ソルビン酸	５０ ５０ １００	＋	±	－	＋	±	－
	ソルビン酸カリウム 安息香酸ナトリウム	２００ ３００	±	－	－	±	－	－
	ソルビン酸カリウム 安息香酸ナトリウム ソルビン酸	２００ ３００ ５００	－	－	－	－	－	－
	ソルビン酸カリウム 安息香酸ナトリウム ソルビン酸 安息香酸	２５０ ２５０ ２５０ ２５０	－	－	－	－	－	－

（※：殺菌液との接触時間）

【００３０】

（比較例１）

実施例１の塩化第二鉄・六水和物の代わりに、(II)価の鉄イオン（Fe^{2+}）として塩化第一鉄および硫酸第一鉄・七水和物を用いて、メチシリン耐性黄色ブドウ球菌（ＭＲＳＡ）と大腸菌Ｏ－１５７とを選び、(II)価の鉄イオン（Fe^{2+}）濃度を１０００ｐｐｍとし、ソルビン酸および安息香酸の濃度をそれぞれ１０００ｐｐｍとし、菌との接触時間を１０～３０分とした後、その殺菌作用を試験した。試験の方法は、実施例１と同様に行い、菌の生育状態を観察した。その結果は、表７に示したように、(II)価の鉄イオン（Fe^{2+}）濃度が１０００ｐｐｍでは、ソルビン酸または安息香酸を添加しても、接触時間が２０分

以内では、ＭＲＳＡも大腸菌Ｏ－１５７も死滅することはなかった。

【００３１】

【表７】

表７　（II）価鉄イオンの殺菌作用

Fe^{2+}の化合物名（Fe^{2+}としての濃度1000ppm）	食品保存料名（濃度1000ppm）	菌との接触時間（分）	生育状態	
			ＭＲＳＡ	Ｏ－１５７
塩化第一鉄（$FeCl_2$）	無添加	１０	＋＋	＋＋
		２０	＋＋	＋＋
		３０	＋＋	＋＋
	ソルビン酸カリウム	１０	＋＋	＋＋
		２０	＋	±
		３０	－	－
	安息香酸ナトリウム	１０	＋＋	＋＋
		２０	＋	±
		３０	（－）	－
硫酸第一鉄（$FeSO_4 \cdot 7H_2O$）	無添加	１０	＋＋	＋＋
		２０	＋＋	＋＋
		３０	＋＋	＋＋
	ソルビン酸カリウム	１０	＋＋	＋＋
		２０	＋	±
		３０	－	－
	安息香酸ナトリウム	１０	＋＋	＋＋
		２０	＋	±
		３０	（－）	－

【００３２】

（比較例２）

従来から汎用されてきた代表的な消毒液である、石炭酸、過酸化水素水、グルコン酸クロロヘキシジン５％含有ヒビテン（$C_{22}H_{30}ClN_{10} \cdot 2C_6H_{12}O_7$）溶液について、実施例１と同様の方法で、殺菌作用を試験した。その結果は、表８に示したように、３０００ｐｐｍという高濃度であっても、菌との接触時間が１０秒では殺菌効果を示さなかった。

【００３３】

【表８】

表８　消毒液の殺菌作用

消毒液（ppm）		菌との接触時間	生育状態	
			ＭＲＳＡ	Ｏ－１５７
石炭酸	３０００	１０秒	＋＋	＋＋
		１分	＋＋	＋＋
		５分	＋＋	＋＋
	１００００	１０秒	＋＋	＋＋
		１分	＋＋	＋＋
		５分	＋	＋
	３００００	１０秒	±	±
		１分	－	－
		５分	－	－
過酸化水素水	３０００	１０秒	＋＋	＋＋
		１分	＋＋	＋＋
		５分	＋	＋
	１００００	１０秒	＋	＋＋
		１分	±	±
		５分	－	－
	３００００	１０秒	±	＋
		１分	－	－
		５分	－	－
ヒビテン溶液	３０００	１０秒	＋＋	＋＋
		１分	＋＋	＋＋
		５分	＋	＋
	１００００	１０秒	＋＋	＋＋
		１分	＋	＋
		５分		±
	３００００	１０秒	＋	＋
		１分	－	－
		５分	－	－

【００３４】

（実施例３）

塩化第二鉄・六水和物のFe^{3+}としての濃度２０００ｐｐｍの水溶液を調製し、次にソルビン酸カリウムの２０００ｐｐｍの水溶液をつくり、これらの水溶液１リットルずつを混合して、２リットルの鉄イオン含有殺菌液を調製した。従って、この溶液には、Fe^{3+}およびソルビン酸カリウムが、各々１０００ｐｐｍ含有されている。この２リットルの溶液に、大腸菌Ｏ－１５７を多数付着させた貝割れ大根を浸し、１分間放置後、貝割れ大根と使用後の殺菌液から大腸菌Ｏ－１５７の検出を試みたが、菌の検出はできなかった。

【００３５】

（実施例４）

硫酸第二鉄〔$Fe(SO_4)_2 \cdot nH_2O$〕５ｇと安息香酸ナトリウム１ｇとを水１リ

ットルに溶解し（Fe^{3+}　１０００ｐｐｍ、安息香酸ナトリウム＝１０００ｐｐｍ）、鉄イオン含有殺菌液を調製した。この殺菌液で手を１０秒間、充分に洗って、その後手の細菌検査を実施したが、バシルス属（Bacillus）の芽胞以外は検出できなかった。

【００３６】

（実施例５）

塩化第二鉄・六水和物およびソルビン酸カリウムの鉄イオン含有殺菌液並びに塩化第二鉄・六水和物および安息香酸ナトリウムの鉄イオン含有殺菌液にＬ－アスコルビン酸を添加し、バシルス属（Bacillus）の芽胞５０種およびクロストリジュウム属（Clostridiumu）芽胞５０種について、芽胞が死滅する時間を試験した。このとき、併せて界面活性剤の影響についても調べた。ここで、Ａ液は塩化第二鉄をFe^{3+}として１０００ｐｐｍおよびソルビン酸カリウム５００ｐｐｍを含有した液、Ｂ液は塩化第二鉄をFe^{3+}として１０００ｐｐｍおよび安息香酸ナトリウム５００ｐｐｍを含有した液、Ｃ液は塩化第二鉄をFe^{3+}として１０００ｐｐｍ、ソルビン酸カリウム５００ｐｐｍおよびアスコルビン酸１０００ｐｐｍを含有した液、Ｄ液は塩化第二鉄をFe^{3+}として１０００ｐｐｍ、安息香酸ナトリウム５００ｐｐｍおよびアスコルビン酸１０００ｐｐｍを含有した液、Ｅ液は塩化第二鉄をFe^{3+}として１０００ｐｐｍ、ソルビン酸カリウム５００ｐｐｍ、アスコルビン酸１０００ｐｐｍおよびラウリル硫酸ナトリウム１００ｐｐｍを含有した液、Ｆ液は塩化第二鉄をFe^{3+}として１０００ｐｐｍ、ソルビン酸カリウム５００ｐｐｍ、アスコルビン酸１０００ｐｐｍおよびディトリーオイル５０ｐｐｍを含有した液、である。その結果は、表９に示したようにＬ－アスコルビン酸を添加しない殺菌液では、菌との接触時間が１２０分でも、芽胞の死滅は５０％をこえることはなかった。しかし、Ｌ－アスコルビン酸を添加した殺菌液では、菌との接触時間が５分でも死滅にいたる芽胞が存在し、１２０分の接触では９２～９８％の芽胞が死滅し、これに界面活性剤を少量添加すると、僅か１分の接触時間でも死滅する菌があり、１２０分の接触では、全部の芽胞が死滅した。一方、従来から使用されている、ヒビテン溶液では１２０分の接触時間でも死滅する芽胞はなく、過酸化水素水では２０～２４％の芽胞が死滅するに過ぎなかった。

【００３７】

【表９】

表９　芽胞が死滅に至る時間とその割合

		Bacillus属の芽胞　50種						Clostridium 属の芽胞　50種					
		10秒	1分	5分	30分	60分	120分	10秒	1分	5分	30分	60分	120分
本発明殺菌液	A	0	0	4	20	40	50%	0	0	6	16	30	40%
	B	0	0	4	18	36	44%	0	0	6	14	26	34%
	C	0	0	12	38	72	98%	0	0	14	32	50	96%
	D	0	0	12	34	68	92%	0	0	12	38	46	92%
	E	0	4	26	72	90	100%	0	2	20	52	72	100%
	F	0	2	12	42	80	100%	0	6	18	48	76	100%
汎用殺菌液	ヒビテン	0	0	0	0	0	0％	0	0	0	0	0	0％
	H_2O_2	0	0	0	2	10	20%	0	0	0	4	12	24%

【００３８】
（実施例６）
塩化第二鉄（$FeCl_3$）のFe^{3+}としての濃度２４００ｐｐｍの水溶液、Ｌ－アスコルビン酸の濃度３０００ｐｐｍの水溶液およびソルビン酸の濃度６００ｐｐｍの水溶液をつくり、これらの水溶液３種を等量ずつ混合して、鉄イオン含有殺菌液を調製し、この殺菌液１リットルにラウリル酸ナトリウム０．１ｇを添加した。この液で、食べ残しが付着し一昼夜放置した食器皿を通常通りさっと洗った所、中性洗剤なしで、汚れもよく落ち、しかもその皿からは細菌は検出されなかった。
【００３９】
（実施例７）
塩化第二鉄・六水和物のFe^{3+}としての濃度３０００ｐｐｍの水溶液、Ｌ－アスコルビン酸の濃度２４００ｐｐｍの水溶液およびソルビン酸カリウムの濃度１５００ｐｐｍの水溶液をつくり、これらの水溶液３種を等量ずつ混合した鉄イオン含有殺菌液に、腐敗過程の豚肉の切片を１分間浸した後、滅菌ガーゼで液をよく拭き取り、寒天培地に付着させた。２８℃と３７℃でそれぞれ培養した所、いずれの培地にも菌は生育せず、豚肉に無数に増殖していた腐敗菌は、僅か１分間ですべて死滅したことが証明された。
【００４０】
（実施例８）
硝酸第二鉄・九水和物〔$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$〕のFe^{3+}としての濃度３０００ｐｐｍの水溶液、Ｌ－アスコルビン酸の濃度３０００ｐｐｍの水溶液および安息香酸ナトリウムの濃度９００ｐｐｍの水溶液をつくり、これらの水溶液３種を等量ずつ混合した鉄イオン含有殺菌液を調製した。次いで、この殺菌液を試験管２０本に１０ｍｌずつ注入した。バシルス属（Bacillus）やクロストリディウム属（Clostridiumu）の芽胞を多数含有している乾燥した土壌および砂を２０ヶ所から採取して、それらの０．２ｇずつを上記試験管の殺菌液に添加した。１２０分間放置し、その後使用した殺菌液から細菌の検出を試

みたが、その内１９本から通常の細菌はおろか、バシルス属（Bacillus）やクロストリディウム属（Clostridiumu）の芽胞を検出しなかった。しかし、残りの１本からは使用した殺菌液１ｍｌ当たり、１２個の芽胞の存在が確認された。

【００４１】

消毒液または殺菌液の強さは、製造直後のものが一番強く、日数を経るに従い、徐々に下落していくのが一般的である。しかし、本発明の鉄イオン含有殺菌液はＬ－アスコルビン酸を添加することにより、図１に示すように、製造時より数カ月後に最も強力になり、そのまま長期間にわたり、安定した殺菌力を保持する。また、色調も無色透明感のある溶液へと変化していく。

【００４２】

【発明の効果】

本発明の鉄イオン含有殺菌液は、人体の構成要素である（III)価の鉄イオンおよび食品添加物として承認されている化合物を成分としているので、安全性が高く、手や傷口の消毒を始め、家具、器具、物品の消毒、調理前の生鮮食品の消毒に至るまで、幅広く使用することができる。また、主要な病原菌、例えばＭＲＳＡ、大腸菌Ｏ－１５７など、に対しては、菌との接触時間が１０秒程度で殺菌することができ、芽胞に対しても１２０分の接触時間で９０％以上の菌を殺菌することができる。しかも、その効力は長期にわたり安定であるという、従来の消毒液にはない幾多の特長を有しており、使用に便利な殺菌液である。

【図面の簡単な説明】

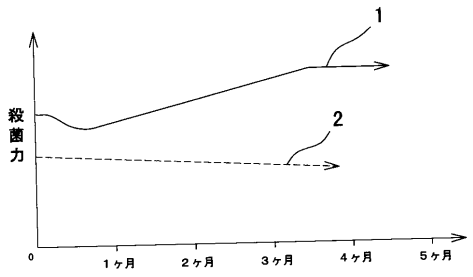
【図１】殺菌力の変化の比較

【符号の説明】

１．本発明の鉄イオン含有殺菌液の殺菌力の変化

２．従来の消毒液の殺菌力の変化

【図１】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
Ａ０１Ｎ 43/08 (2006.01) Ａ０１Ｎ 43/08 Ｈ

(56)参考文献 国際公開第９８／１７１１７（WO，Ａ１）
特表平０６－５０８６１２（ＪＰ，Ａ）
岸眞之輔編、「１９９３年版 指定品目 食品添加物便覧」、改訂第３１版、株式会社食品と科学社、平成5年7月１５日発行、ｐ．４５３－４５７

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
A01N 37/06,37/10,37/4043/08,59/16
A61L 9/01
B01D 39/14
B65D 81/28