

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関

国際事務局

(43) 国際公開日

2018年1月4日(04.01.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/003087 A1

(51) 国際特許分類:

A01N 59/00 (2006.01) *A23L 3/358* (2006.01)
A01N 25/02 (2006.01) *A61L 2/18* (2006.01)
A01P 3/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号 : PCT/JP2016/069519

(22) 国際出願日 : 2016年6月30日(30.06.2016)

(25) 国際出願の言語 : 日本語

(26) 国際公開の言語 : 日本語

(71) 出願人: マルハニチロ株式会社 (**MARUHA NICHIRO CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1358608 東京都江東区豊洲三丁目2番20号 Tokyo (JP).(72) 発明者: 佐野 広明(**SANO, Hiroaki**); 〒3004295 茨城県つくば市和台16-2 マルハニチロ株式会社 中央研究所内 Ibaraki (JP). 庵原 啓司(**IOHARA, Keishi**); 〒3004295 茨城県つくば市和台16-2 マルハニチロ株式会社 中央研究所内 Ibaraki (JP). 田島 洋介(**TAJIMA,**

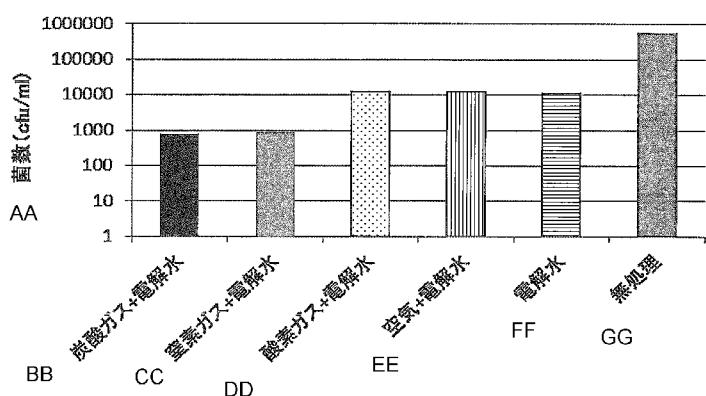
Yosuke); 〒3004295 茨城県つくば市和台16-2 マルハニチロ株式会社 中央研究所内 Ibaraki (JP). 外川 理絵(**TOGAWA, Rie**); 〒3004295 茨城県つくば市和台16-2 マルハニチロ株式会社 中央研究所内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 宮崎 昭夫, 外 (**MIYAZAKI, Teruo et al.**); 〒1080014 東京都港区芝5丁目26番24号 田町スクエア3階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY,

(54) Title: DISINFECTION PRODUCT COMPRISING CHLORINE-BASED DISINFECTANT COMBINED WITH MICROBUBBLES, AND DISINFECTION METHOD

(54) 発明の名称: 塩素系殺菌剤と微細気泡を組み合わせた殺菌剤、及び殺菌方法



- AA Microbial count (cfu/ml)
- BB Carbon dioxide gas + electrolyzed water
- CC Nitrogen gas + electrolyzed water
- DD Oxygen gas + electrolyzed water
- EE Air + electrolyzed water
- FF Electrolyzed water
- GG No treatment

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a disinfection product and a disinfection method for disinfecting and sterilizing a food processing site, said product and method being also efficacious against bacterial spores, by combining a chlorine-based disinfectant with microbubbles of a single gas such as carbon dioxide gas or nitrogen gas or a mixed gas comprising nitrogen gas and carbon dioxide gas. This purpose can be achieved by incorporating microbubbles of a single gas such as nitrogen gas or carbon dioxide gas or a mixed gas comprising nitrogen gas and carbon dioxide gas into a chlorine-based disinfectant comprising an aqueous hypochlorous acid solution.



TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能)： ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

— 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：本発明の目的は、食品加工現場における殺菌や消毒に塩素系殺菌剤と炭酸ガスまたは窒素ガスの単一気体、または、窒素ガスと炭酸ガスの混合ガスの微細気泡を組み合わせることで細菌芽胞に対しても効果的な殺菌剤、及び殺菌方法を提供することにある。この本発明の目的は、次亜塩素酸の水溶液からなる塩素系殺菌剤に、窒素ガスまたは炭酸ガスの単一気体、または、窒素ガスと炭酸ガスの混合ガスの微細気泡を含有させることにより達成される。

明 細 書

発明の名称 :

塩素系殺菌剤と微細気泡を組み合わせた殺菌剤、及び殺菌方法

技術分野

[0001] 本発明は塩素系殺菌剤の殺菌効果を向上させた殺菌剤、および殺菌方法に関する。

背景技術

[0002] 微生物には極めて多様な種類の細菌、カビ、ウイルスが含まれ、食品に混入することによって食中毒や腐敗を引き起こす原因となる多種多様な微生物が存在する。

微生物による食品への危害を抑えるために様々な保存料や防腐剤が用いられており、これらは菌の増殖を抑制するために利用されるものの、その効果は微生物の種類や初期数によっても影響されるため、食品における微生物の殺菌・消毒は課題となる。

一般的には、微生物の中でも細菌栄養細胞（増殖細胞）<ウイルス<カビ胞子<細菌芽胞（休眠細胞）の順に殺菌や消毒に対する抵抗性が強くなる。このことは、細菌芽胞を殺菌可能な殺菌方法や殺菌剤であれば、細菌栄養細胞やカビ、ウイルスにも有効であること意味する。

[0003] 塩素系殺菌剤やオゾンが芽胞に対しても殺菌に有効な方法として知られているが、オゾンは人体への影響が強く、機器や容器に広く使用される金属、プラスチック、樹脂を腐食するため、普及には至っていない。

一方、塩素は水に溶解すると次亜塩素酸となり、殺菌主成分は次亜塩素酸である。

次亜塩素酸はオゾンに比較して人体への毒性もさほど強くなく、なおかつ微生物の不活化効果も高いことから食品工業分野では広く利用されている。

塩素系殺菌剤による殺菌の場合、次亜塩素酸濃度によりその効果が強く影響を受けるため、高濃度に調整することで殺菌効果を高めることができるが

、安全性の問題が危惧される。

塩素系殺菌剤の殺菌効果を向上させる方法として、近年、微細気泡を利用して、直接的または間接的に殺菌力を向上させる方法が報告されている。直接的に殺菌力を向上させる方法としては、塩素系殺菌剤に塩素ガスの微細気泡を混合させることで殺菌効果を向上させた方法がある（特許文献1）。間接的な方法には塩素系殺菌剤に空気の微細気泡を含有させて卵の殻への浸透性を向上させて殺菌力を向上させた方法（特許文献2）、および予め炭酸ガスを溶解させた塩素系殺菌剤にマイクロバブル発生装置によって空気を主体とする微細気泡を生成することで、次亜塩素酸の自然消失を安定させ、殺菌力の保持時間を向上させた方法（特許文献3）がある。

しかし、直接的な殺菌力向上では塩素濃度の上昇による安全性が問題である。間接的方法は、浸透性および保持時間向上させた細菌の栄養細胞を対象とした方法であることから、殺菌に対して強い抵抗性を保持する細菌の芽胞に対する効果を生じえない場合があることが問題点として挙げられる。特に、製造工程上に加熱殺菌工程が含まれる加工食品では、細菌の芽胞に汚染されている原料を利用するほど、過度な条件にて製品の加熱殺菌を行う必要性が高くなる。加工食品の製品品質の上でも、過度な条件での細菌芽胞に対する殺菌方法は強く望まれており、上記直接的・間接的方法では細菌の芽胞を殺菌するには十分とは言い難い。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2011-109581号公報

特許文献2：特開2013-010758号公報

特許文献3：特開2013-240742号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上述した通り、微生物の殺菌において塩素系殺菌剤は有効な殺菌剤である

ことはよく知られた事実であるが、芽胞に対しても有効な殺菌力を高めるためには次亜塩素酸濃度を高めなければならない。しかし、安全性と利用性を考慮すると同濃度の次亜塩素酸で芽胞に対してもより高い殺菌効果を保持した殺菌剤が望まれる。

本発明は、食品加工現場における殺菌や消毒に塩素系殺菌剤と炭酸ガスまたは窒素ガスの单一気体、あるいは窒素ガスと炭酸ガスの混合ガスの微細気泡を組み合わせることで細菌芽胞に対しても効果的な殺菌剤、及び殺菌方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明の一態様にかかる塩素系殺菌剤は、窒素ガスまたは炭酸ガスの单一気体、または、窒素ガスと炭酸ガスの混合ガスの微細気泡を含有することを特徴とする。

本発明の一態様にかかる塩素系殺菌剤の製造方法は、

窒素ガスまたは炭酸ガスの单一気体、または、窒素ガスと炭酸ガスの混合ガスの微細気泡を含有する塩素系殺菌剤の製造方法であって、次亜塩素酸を含む水溶液に窒素ガスまたは炭酸ガスの单一気体、または、窒素ガスと炭酸ガスの混合ガスの微細気泡を含有させることを特徴とする。

本発明の他の態様にかかる塩素系殺菌剤の製造方法は、窒素ガスまたは炭酸ガスの单一気体の微細気泡、または、窒素ガスと炭酸ガスの混合ガスを含有する塩素系殺菌剤の製造方法であって、窒素ガスまたは炭酸ガスの单一気体、または、窒素ガスと炭酸ガスの混合ガスの微細気泡を含有させた水に、塩化水素 (HCl) または塩化ナトリウム (NaCl) を添加して原料水を得た後、該原料水の電気分解を行うことにより窒素ガスまたは炭酸ガスの单一気体、または、窒素ガスと炭酸ガスの混合ガスの微細気泡を含有する塩素系殺菌剤を得る、ことを特徴とする。

本発明の一態様にかかる殺菌方法は、細菌芽胞の殺菌方法であって、上記の塩素系殺菌剤を細胞芽胞に接触させることを特徴とする。

本発明の一態様にかかる食品の殺菌方法は、食品の殺菌方法であって、上

記の塩素系殺菌剤を用いることを特徴とする。

更に、本発明の一態様にかかる塩素系殺菌剤の使用、すなわち使用方法は、殺菌工程を有する食品製造における、上記の塩素系殺菌剤または上記の製造方法により製造された塩素系殺菌剤の前記殺菌工程での使用に特徴を有する。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、次亜塩素酸を主成分とする塩素系殺菌剤の効果を高めて細菌芽胞にも効果的な殺菌剤、及び殺菌方法を提供することできる。また、食品製造の現場において、使用者への安全性や使用後の食品への残留性の問題がなく、効果的な食品の殺菌が可能となる殺菌剤、及び殺菌方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]実施例1における各種ガスの微細気泡と電解水を併用した際の殺菌効果を示す図である。

[図2]実施例2における窒素ガスを微細気泡化した際の殺菌効果を示す図である。

[図3]実施例2における炭酸ガスを微細気泡化した際の殺菌効果を示す図である。

[図4]実施例3における電解水生成処理前後での窒素ガス微細気泡の殺菌効果を示す図である。

[図5]実施例3における電解水生成処理前後での炭酸ガス微細気泡の殺菌効果を示す図である。

[図6]実施例4における3種類の細菌芽胞に対する窒素ガス微細気泡と電解水の殺菌効果を示す図である。

[図7]微細気泡サイズの分布を示す図である。

発明を実施するための形態

[0009] 上述のように、塩素系殺菌剤による微生物の殺菌方法は、広く利用されている手法である。塩素系殺菌剤としては、固体状の次亜塩素酸ナトリウム（

次亜塩素酸ソーダともいう）、次亜塩素酸ナトリウムの水溶液、あるいは次亜塩素酸を含む、電解水、微酸性電解水、弱酸性電解水、強酸性電解水等が利用されている。いずれも殺菌に至るまでの作用機序は、非解離型の次亜塩素酸が受動拡散により微生物の細胞内部に侵入し、種々の酵素群や核酸に酸化作用を及ぼすことで不可逆的な変化をもたらし、死滅を引き起こすとされている。このため、塩素系殺菌剤の殺菌力を高めるためには非解離型次亜塩素酸の存在比を高めるとともに、次亜塩素酸濃度そのものを高めることが有効である。

非解離型の存在比は pH を酸性領域に調整することで高めることができ、電解水、微酸性電解水、弱酸性電解水、強酸性電解水が pH 調整型の塩素系殺菌剤として利用されているが、同濃度の塩素を含む場合は pH 6.5 未満であれば殺菌効果に違いは生じない。

一方、殺菌効果を高めるために高濃度型装置の開発も進められているが使用者への安全性や使用後の食品での残留性が問題となる。

しかし、本発明者が鋭意研究を重ねた結果、塩素系殺菌剤、主に次亜塩素酸を含む水溶液と炭酸ガスまたは窒素ガスの単一ガス、あるいは、窒素ガスと炭酸ガスの混合ガスの微細気泡を組み合わせることで、塩素濃度を上げることなく細菌芽胞に対しても殺菌効果を向上させることができることを見出した。

本発明は、本発明者によるかかる新たな知見に基づいて完成されたものである。

[0010] 本発明の一態様にかかる塩素系殺菌剤は、窒素ガスまたは炭酸ガスの单一気体、または、窒素ガスと炭酸ガスの混合ガスの微細気泡を含有する次亜塩素酸の水溶液である。

次亜塩素酸は、塩の形態で塩素系殺菌剤に含まれていてもよい。次亜塩素酸の塩としては、次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カルシウム等を挙げることができる。

塩素系殺菌剤である次亜塩素酸の水溶液としては、強酸性電解水、弱酸性

電解水、微酸性電解水、次亜塩素酸または次亜塩素酸の塩を水に溶解して得た次亜塩素酸水溶液、塩素を水に溶解させて得た次亜塩素酸水溶液等を挙げることができる。これらの1種を、あるいは必要に応じてまたは2種以上の混合物を用いることができる。

[0011] 微細気泡の生成法は特に限定されず、本発明において目的とする殺菌効果を得ることができる微細気泡を次亜塩素酸の水溶液中に含有させができる方法であればよい。微細気泡の生成法としては、加圧溶解式生成法及び加圧せん断式生成法等を挙げができる。

加圧溶解式または加圧せん断式の微細気泡生成装置による微細気泡の生成は以下のプロセスにより行うことができる。

目的容量に合わせて容器内に準備した水または次亜塩素酸を含む水溶液中に、微細気泡生成装置に接続されている微細気泡生成部を差し込み、室温にて微細気泡生成装置を稼働させる。微細気泡生成装置には微細気泡生成部が接続されている箇所以外に、窒素や二酸化炭素のガス、あるいはこれらの混合ガスが供給される接続部と、水、または次亜塩素酸水溶液が供給される接続部があり、微細気泡生成装置内部にてガスと水、または次亜塩素酸水溶液を混合した後、こうして得られた混合物は微細気泡生成部が接続された接続部から排出され、容器内の水または次亜塩素酸水溶液中に供給されて、微細気泡が発生する。

必要に応じて、容器内に準備した水または次亜塩素酸を含む水溶液を微細気泡生成装置に供給したり、容器内に得られた微細気泡を含む水、または微細気泡を含む次亜塩素酸の水溶液を微細気泡生成装置に供給して容器内と微細気泡生成装置を循環させてもよい。

ガスと水または次亜塩素酸水溶液の混合物の調製のための微細気泡生成装置の有するポンプについてはどのような形式でもよく、気液混合能力が高いものが好適である。

上述した通り、微細気泡生成装置としては、ガスと水または次亜塩素酸水溶液を混合する際に加圧した後、排出時に減圧することで微細気泡を生成

させる加圧溶解式や、気泡のせん断により微細気泡を生成するせん断式などが知られており、これらから目的とする微細気泡を得ることができる微細気泡生成装置を選択して用いることができる。

[0012] 微細気泡のサイズは 1 0 0 0 n m 以下が好ましく、5 0 n m ~ 5 0 0 n m の範囲にあることがより好ましい。また、微細気泡の平均サイズは、5 0 n m ~ 2 0 0 n m の範囲にあることが更に好ましい。

塩素系殺菌剤に含まれる微細気泡の個数は、目的とする殺菌効果が得られる範囲内であれば、特に限定されない。この気体成分含有量の下限に関しては、1 m Lあたりに少なくとも 10^6 個であればよく、更に、1 m Lあたりに少なくとも 10^7 個であることが好ましく、1 m Lあたり少なくとも 10^8 個であることがより好ましい。

微細気泡の個数の上限は、特に限定されず、微細気泡の個数の上昇に対する殺菌効果の変化を実験等により確認して、微細気泡の個数の上昇が殺菌効果の更なる向上を与えない微細気泡の個数がある場合にはこの微細気泡の個数を上限として設定することができる。あるいは、製造装置や製造コストの観点から、微細気泡の個数の上限を設定することができる。

微細気泡に含まれる気体は、炭酸ガスまたは窒素ガスの单一気体、あるいは炭酸ガスと窒素ガスの混合気体である。空気および酸素ガスは微細気泡の生成には利用されず、空気及び酸素ガスは微細気泡には含まれないか、あるいは炭酸ガス及び／または窒素ガスを用いることによる本発明の効果が得られる範囲内で実質的に含まれない。

[0013] 微細気泡を含有する塩素系殺菌剤の調製方法は、目的とする微細気泡を含有する塩素系殺菌剤が得られる方法であれば、特に限定されない。例えば、以下の方法が利用できる。

(A) 微細気泡を含有した水を用いて塩素系殺菌剤を調製する方法。

(B) 塩素系殺菌剤中で微細気泡を含有させる方法。

方法 (A) 及び方法 (B) の少なくとも一方を用いることができる。

方法 (A) としては、微細気泡を含む水に、塩素、または次亜塩素酸及び

次亜塩素酸の塩の少なくとも1種を添加して、あるいは、次亜塩素酸または次亜塩素酸の塩の少なくとも1種を含む水溶液を混合して塩素系殺菌剤を調製する方法、微細気泡を含む水に塩化水素(HCl)及び塩化ナトリウム(NaCl)の少なくとも一方を添加して電気分解により次亜塩素酸を生成して微細気泡を含有した塩素系殺菌剤を調製する方法が挙げられる。

微細気泡含有水に殺菌有効成分を混合させる際には微細気泡の破裂を抑えるため、おだやかに混合させることが好ましい。

方法(B)としては、塩素系殺菌剤としての次亜塩素酸の水溶液中に、先に挙げた微細気泡生成装置を用いて微細気泡を発生させる方法を利用することができる。例えば、次亜塩素酸を含む水溶液を微細気泡生成装置に供給して、次亜塩素酸を含む水溶液中で微細気泡を発生させ、得られた微細気泡及び次亜塩素酸を含む水溶液を、そのまま、あるいは、水または次亜塩素酸を含む水溶液によってその組成を調整して本発明にかかる殺菌剤を得ることができる。

[0014] 殺菌の対象となる微生物は、次亜塩素酸による殺菌効果が得られるものであれば、特に限定されない。細菌としては、バチルス属(Bacillus属)、アリサイクロバチルス属(Alycyclobacillus属)、クロストリジウム属(Clostridium属)細菌、などが挙げられる。また、パエニバチルス属(Paenibacillus属)、ゲオバチルス属(Geobacillus属)、オセアノバチルス属(Oceanobacillus属)など、バチルス属から独立した属の細菌も含まれる。バチルス属細菌としては、枯草菌(*B. subtilis*)、セレウス菌(*B. cereus*)のほか、*B. anthracis*、*B. thuringiensis*、*B. megaterium*、*B. coagulans*などに属する細菌が挙げられる。

アリサイクロバチルス属細菌としては、*A. acidoterrestris*、*A. acidiphilus*などが挙げられる。

クロストリジウム細菌としては、ボツリヌス菌(*C. botulinus*)のほか、*Clostridium sporogenes*、*C. perfringens*などが挙げられる。

これらの細菌の芽胞に対しても本発明の微細気泡を含有する塩素系殺菌剤

は有効である。

本発明の微細気泡を含有する塩素系殺菌剤における有効塩素濃度は、目的とする殺菌効果が得られる範囲内であれば、特に限定されない。この有効塩素濃度の下限に関しては、有効塩素濃度が少なくとも10 ppmであることが好ましい。有効塩素濃度の上限は、特に限定されず、有効塩素濃度の上昇に対する殺菌効果の変化を実験等により確認して、有効塩素濃度の上昇が殺菌効果の更なる向上を与えない有効塩素濃度がある場合にはこの濃度上限として設定することができる。あるいは、製造装置や製造コストの観点から、有効塩素濃度の上限を設定することができる。これらの観点から、有効塩素濃度は、10～200 ppmの範囲から選択することができる。

[0015] 本発明にかかる微細気泡を含有する塩素系殺菌剤は、細菌芽胞の殺菌方法における細菌芽胞に接触させてこれを殺菌する殺菌剤として好適に利用することができる。

また、本発明にかかる微細気泡を含有する塩素系殺菌剤は、殺菌工程を有する食品製造方法における殺菌工程で用いる殺菌剤として使用することができる。例えば、加工食品製造用素材としての野菜、肉または魚などを殺菌してから加工食品を製造する際に、素材及び／または加工食品を殺菌する工程において素材及び／または加工食品に散布、浸漬等の方法により付与する殺菌剤として本発明にかかる微細気泡を含む塩素系殺菌剤を使用することができる。

実施例

[0016] (実施例1) 微細気泡化に用いるガス種の検討

(a) 方法

微細気泡を含有する次亜塩素酸水は以下の方法にて調整した。

水道水中に微細気泡を、加圧溶解式微細気泡生成装置（IDEA株式会社製）を用いて1Lあたり7.5分間発生させた。微細気泡発生用の気体としては、炭酸ガス、窒素ガス、酸素及び空気をそれぞれ個々に用いた。十分な時間をかけた微細気泡発生処理により、水道水中の気体成分は微細気泡発生用の

気体に十分に置換され、微細気体発生用の気体からなる微細気体が水道水に生成する。こうして得られた微細気泡含有水に、塩酸を添加した後に微酸性電解水生成装置を用いて電気分解し、次亜塩素酸を生成した。

なお、本実施例において用いた加圧溶解式微細気泡生成装置（IDECK株式会社製）により得られる微細気泡は、図7に示す微細気泡の分布を得ることができる。図7は、IDECK株式会社製のカタログ情報から引用した微細気泡の粒子径サイズ分布を示す図である（<http://jp.idec.com/ja/technology/finebubble/ultrafineGALF.html>参照）。この加圧溶解式微細気泡生成装置により得られる微細気泡を含む水は、1 mLあたりの微細気泡密度が10⁶個以上であり、なおかつ平均粒径が50 nm～200 nmの範囲内となることがわかる。

各微細気泡含有電解水の殺菌力は芽胞形成細菌の1種であるバチルスサブチリスの芽胞を用いて確認した。この際、バチルスサブチリス芽胞は寒天培地を用いて培養して得られた菌体を精製水に懸濁させ、遠心分離により回収した後、70%エタノールに懸濁、遠心分離により回収した。精製水で再度懸濁、遠心分離による回収を行った後、1 mL当たりの菌数が約1×10⁸個となるように調整した。25°Cの各微細気泡含有電解水100 mLに菌液0.1 mLを添加して混合後（初発菌数：約1×10⁵個/mL）、添加5分経過後の生菌数を測定した。

比較実験として、微細気泡を含有しない以外は上記と同様の方法で調製した電解水を用い、上記と同様にして5分経過後の生菌数を測定した。また、対照実験として、微細気泡含有電解水の代わりに、微細気泡生成前の水道水（微細気泡を含有しない水道水）、上記の方法により調製した微細気泡含有水道水（次亜塩素酸を含まない）を用いて同様の実験を行った。

[0017] (b) 結果

炭酸ガスまたは窒素ガスを微細気泡化した電解水で、微細気泡を含有していない電解水よりも芽胞に対して明らかな生菌数の減少が見られた（図1：炭酸ガス+電解水、窒素ガス+電解水、電解水）。

一方、酸素を微細気泡化させた電解水及び空気を微細気泡化させた電解水は生菌数の減少は微細気泡を含有していない電解水と同じであった（図1：酸素+電解水、空気+電解水、電解水）。

微細気泡を含有する水道水（図1：無処理）では、通常の水道水と同様に生菌数の減少は見られなかった。

以上のことより、窒素ガスと炭酸ガスを微細気泡化することで、電解水の殺菌力を向上させる効果があることが分かった。

[0018] （実施例2）微細気泡化ガスと非微細気泡化ガスの殺菌力比較

（a）方法

微細気泡ガスを含有する電解水とバチルスサブチリス芽胞の調製と殺菌力の確認は実施例1と同様の方法を用いて行った。

非微細気泡化ガスを含有する電解水は、水道水中に炭酸ガスまたは窒素ガスを通気した後、実施例1と同様に微酸性電解水を生成することにより得た。対照実験として、微細気泡含有電解水の代わりに微細気泡生成前の水道水（微細気泡を含有しない水道水：無処理）、上記の方法により調製した微細気泡含有水道水（次亜塩素酸を含まない：微細気泡のみ）を用いて同様の実験を行った。

（b）結果

得られた結果を図2及び図3に示す。

窒素ガス、炭酸ガスともに微細気泡化することで各ガスを通気処理した際に比較して生菌数の減少が見られた。また、窒素ガスおよび炭酸ガスともに微細気泡のみでは生菌数の変化は認められなかった。以上より、窒素ガスと炭酸ガスを微細気泡は電解水と併用することで殺菌効果を向上させ、特に微細気泡化の工程が電解水の殺菌力を向上する際に必要であることが分かった。

[0019] （実施例3）微細気泡と電解水の組み合わせ順序の検討

（a）方法

微細気泡ガスを含有する電解水（微細気泡化→電解水）とバチルスサブチ

リス芽胞の調製と殺菌力の確認は実施例1と同様の方法を用いて行った。

更に、本実施例として、微細気泡含有水道水の代わりに、水道水を用いた以外は実施例1と同様の方法で電解水を調製し、この電解水中に実施例1と同様の方法により微細気泡を生成して、微細気泡含有塩素系殺菌剤（電解水→微細気泡化）を得た。

(b) 結果

窒素ガスを用いて得られた結果を図4に、炭酸ガスを用いて得られた結果を図5に示す。

電解水化の後、窒素ガスまたは炭酸ガスの微細気泡を含有させた場合でも、微細気泡を含まない電解水よりも生菌数の減少が見られた（図4、図5：電解水→微細気泡化）。

一方、炭酸ガス、窒素ガスの微細気泡の両方の場合において、電解水化前に微細気泡を含有させることで最も生菌数が減少した（図4、図5：微細気泡化→電解水）。

以上の結果より、電解水化前に微細気泡化を行うことが最も強い殺菌力を保持させることができるが、電解水化後に微細気泡を含有させた場合でも殺菌力は向上することが示された。

(実施例4)

(a) 方法

実施例1と同様の方法にて調製した窒素ガス微細気泡を含有した電解水（窒素ガス+電解水）を利用して、好気性細菌の芽胞（セレウス菌芽胞、リケニフォルミス菌芽胞）および嫌気性細菌の芽胞（クロストリジウム菌芽胞）に対する殺菌試験を実施した。

対照実験として、微細気泡含有電解水の代わりに微細気泡生成前の水道水（微細気泡を含有しない水道水：無処理）、上記の方法により調製した微細気泡含有水道水（次亜塩素酸を含まない：電解水）を用いて同様の実験を行った。

(b) 結果

得られた結果を図6に示す。

好気性細菌の芽胞（セレウス菌芽胞、リケニフォルミス菌芽胞）とともに微細気泡と電解水を併用することで、電解水のみでの処理に比べて生菌数の減少が認められた。特にリケニフォルミス菌芽胞に対しては電解水のみでは殆んど殺菌できないが、微細気泡を併用することで殺菌が可能となることが分かる。一方、嫌気性細菌の芽胞に対しては電解水のみで検出限界以下まで減少させることが可能であった。このことから、微細気泡と塩素系殺菌剤の併用は幅広く細菌の芽胞に対して効果を示すとともに、従来の塩素系殺菌剤のみでは殺菌が困難な細菌の芽胞に対しても効果を示すことが明らかとなった。

[0020] (実施例5)

(a) 方法

実施例1と同様の方法にて調製した微細気泡ガスを含有する電解水を25°Cで、密閉容器内で、室内で7日間保存し、バチルスサブチリス芽胞の調製と殺菌力の確認は実施例1と同様の方法を用いて行った。

(b) 結果

得られた結果を表1に示す。

窒素ガスおよび炭酸ガスのそれぞれを微細気泡化させることで、微細気泡を含有しない電解水に比べて殺菌効果が持続することが分かる。

[0021] [表1]

表1

条件	経過日数	生菌数 (cfu/g)
窒素ガス+電解水	0日後	9.3×10^3
	7日後	8.6×10^4
炭酸ガス+電解水	0日後	7.8×10^2
	7日後	7.1×10^3
電解水	0日後	7.1×10^4
	7日後	1.3×10^5

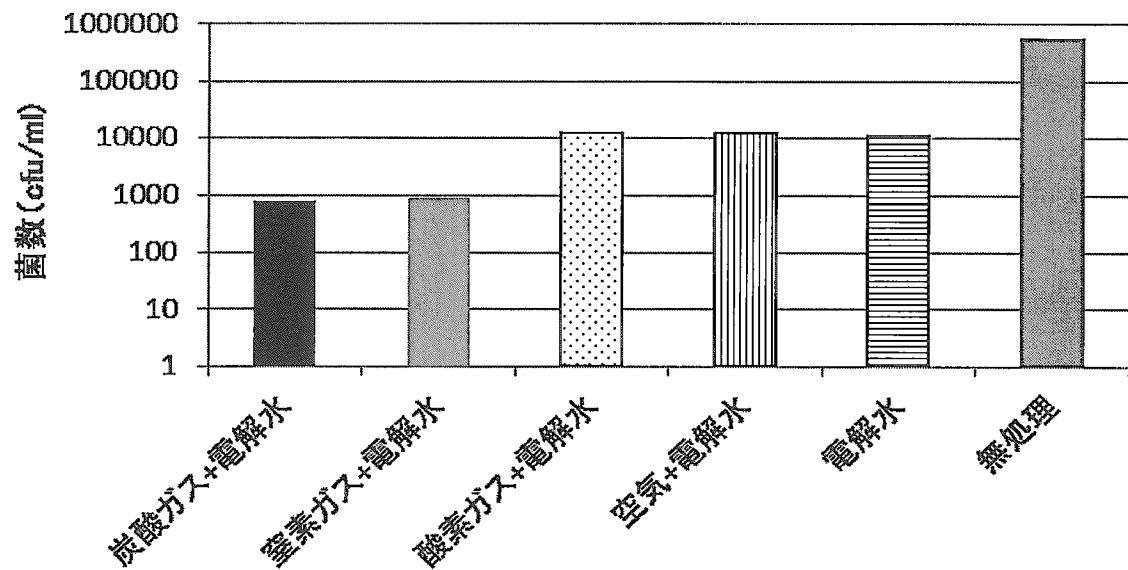
請求の範囲

- [請求項1] 次亜塩素酸の水溶液に、窒素ガスまたは炭酸ガスの单一気体、または、窒素ガスと炭酸ガスの混合ガスの微細気泡を含有することを特徴とする塩素系殺菌剤。
- [請求項2] 微細気泡のサイズが 1000 nm 以下である、請求項 1 記載の塩素系殺菌剤。
- [請求項3] 次亜塩素酸の水溶液が塩化水素 (HCl) または塩化ナトリウム (NaCl) を含む水の電気分解生成物である、請求項 1 または 2 に記載の塩素系殺菌剤。
- [請求項4] 細胞芽胞の殺菌用である請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の塩素系殺菌剤。
- [請求項5] 食品に含まれる細胞芽胞の殺菌用である請求項 4 に記載の塩素系殺菌剤。
- [請求項6] 窒素ガスまたは炭酸ガスの单一気体、または、窒素ガスと炭酸ガスの混合ガスの微細気泡を含有する塩素系殺菌剤の製造方法であって、次亜塩素酸を含む水溶液に窒素ガスまたは炭酸ガスの单一気体、または、窒素ガスと炭酸ガスの混合ガスの微細気泡を含有させることを特徴とする塩素系殺菌剤の製造方法。
- [請求項7] 次亜塩素酸を含む水溶液中で、窒素ガスまたは炭酸ガスの单一気体、または、窒素ガスと炭酸ガスの混合ガスの微細気泡を発生させる工程を有する請求項 6 に記載の塩素系殺菌剤の製造方法。
- [請求項8] 微細気泡を含む水中で、次亜塩素酸を発生させる工程を有する請求項 6 に記載の塩素系殺菌剤の製造方法。
- [請求項9] 次亜塩素酸を発生させる工程が、微細気泡を含む水に、塩素、または次亜塩素酸及び次亜塩素酸の塩の少なくとも 1 種、あるいは、次亜塩素酸または次亜塩素酸の塩の少なくとも 1 種を含む水溶液を混合する工程を含む請求項 8 に記載の塩素系殺菌剤の製造方法。
- [請求項10] 窒素ガスまたは炭酸ガスの单一気体、または、窒素ガスと炭酸ガス

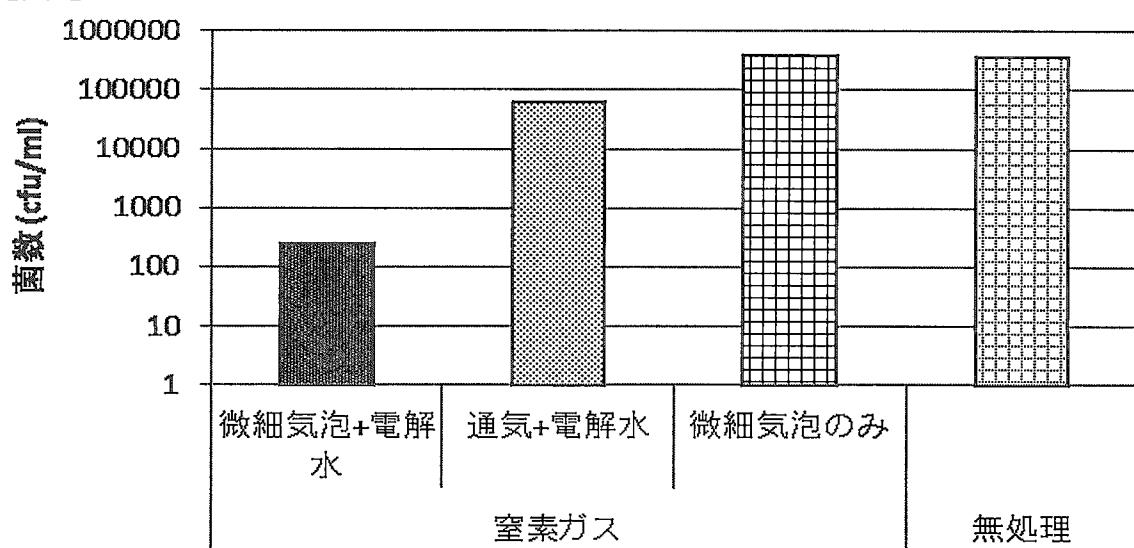
の混合ガスの微細気泡を含有する塩素系殺菌剤の製造方法であって、窒素ガスまたは炭酸ガスの单一気体、または、窒素ガスと炭酸ガスの混合ガスの微細気泡を含有させた水に、塩化水素（HCl）または塩化ナトリウム（NaCl）を添加して原料水を得た後、該原料水の電気分解を行うことにより窒素ガスまたは炭酸ガスの单一気体、または、窒素ガスと炭酸ガスの混合ガスの微細気泡を含有する塩素系殺菌剤を得ることを特徴とする塩素系殺菌剤の製造方法。

- [請求項11] 細菌芽胞の殺菌方法であって、請求項4または5に記載の塩素系殺菌剤を細胞芽胞に接触させることを特徴とする殺菌方法。
- [請求項12] 食品の殺菌方法であって、請求項1乃至3のいずれか1項に記載の塩素系殺菌剤を用いることを特徴とする食品の殺菌方法。
- [請求項13] 殺菌工程を有する食品製造における、請求項1乃至4のいずれか1項に記載の塩素系殺菌剤または請求項6乃至10のいずれか1項に記載の製造方法により製造された塩素系殺菌剤の前記殺菌工程での使用。

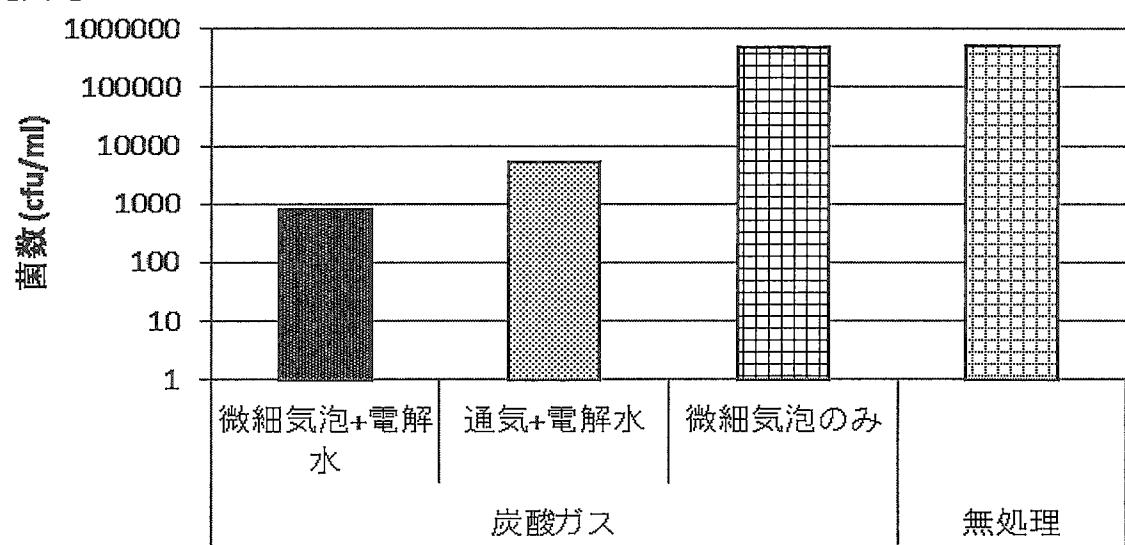
[図1]



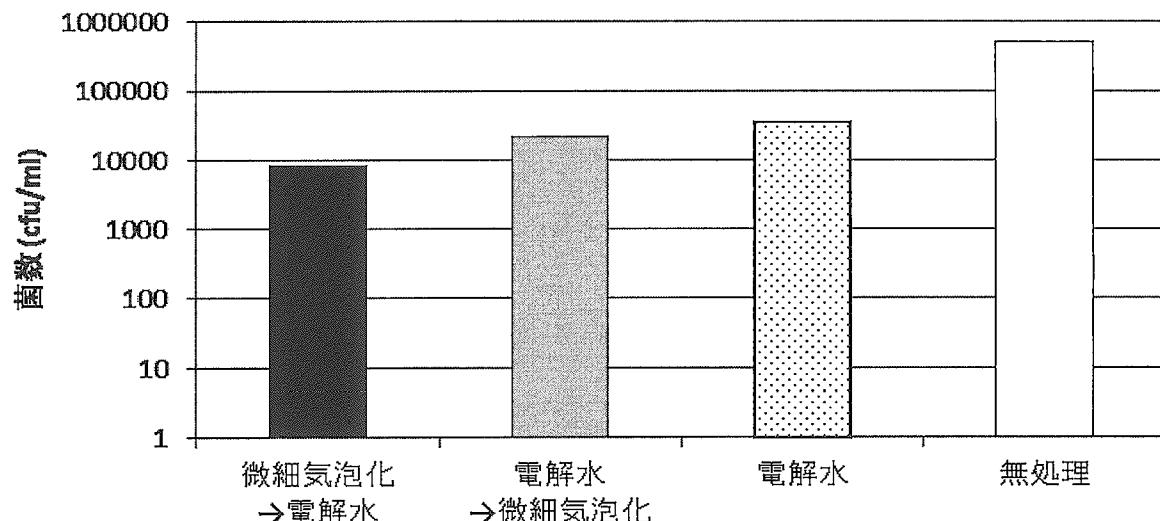
[図2]



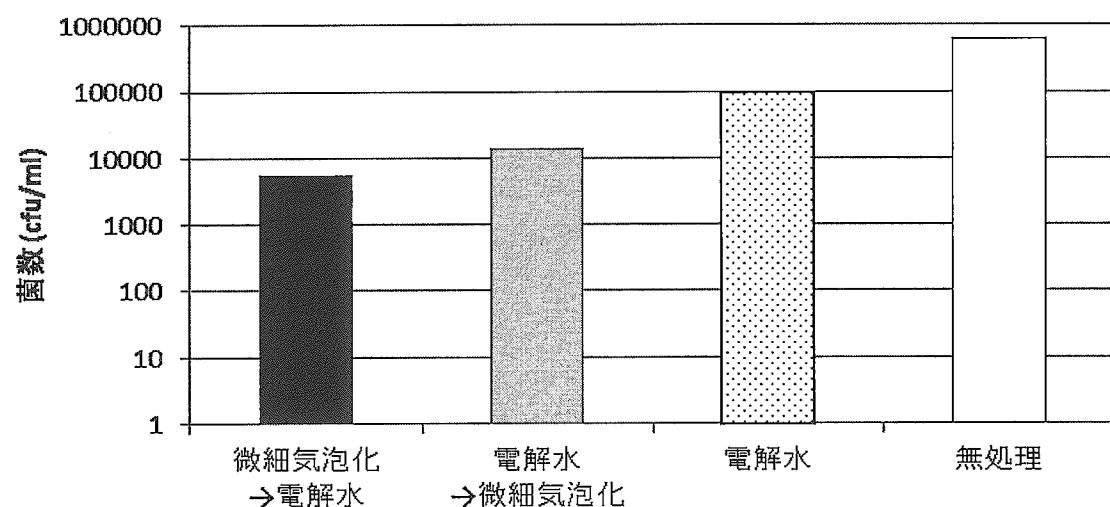
[図3]



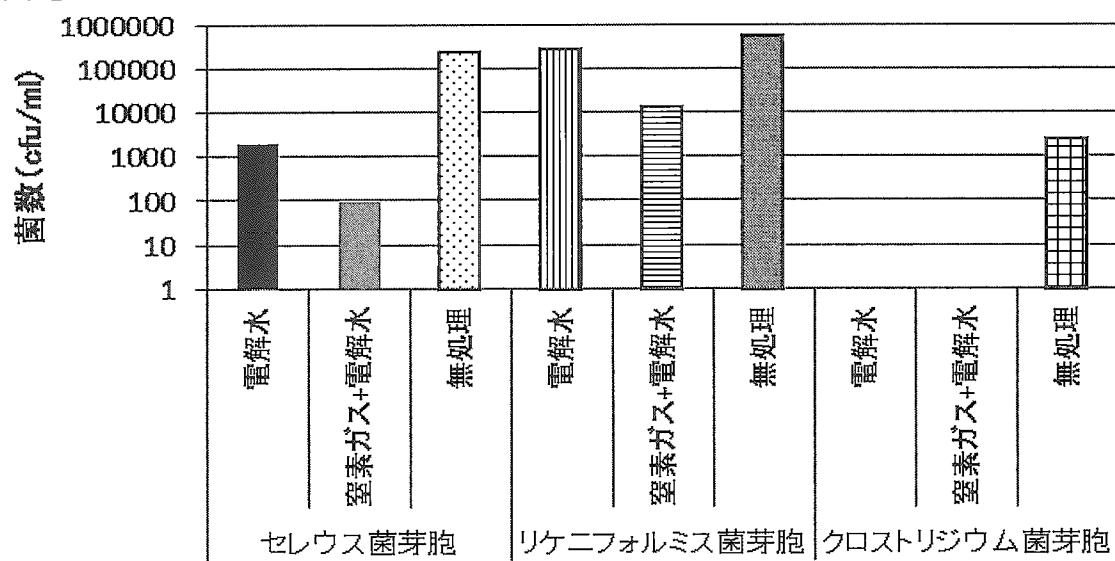
[図4]



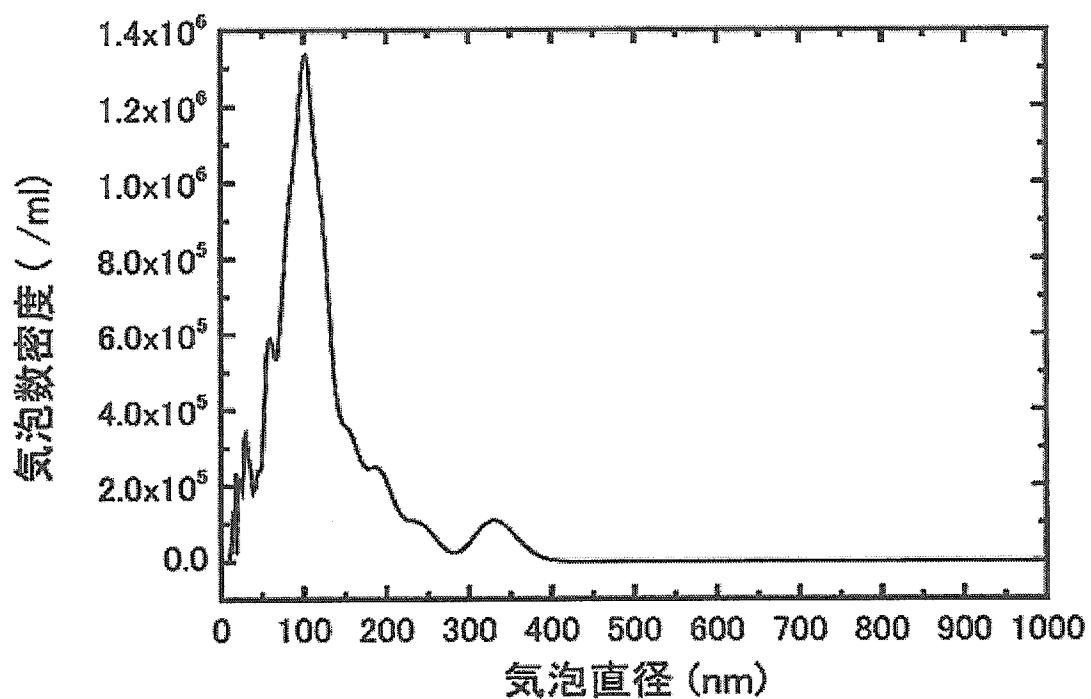
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/069519

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A01N59/00(2006.01)i, A01N25/02(2006.01)i, A01P3/00(2006.01)i, A23L3/358 (2006.01)i, A61L2/18(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A01N59/00, A01N25/02, A01P3/00, A23L3/358, A61L2/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2015/071995 A1 (Japan Flower Corp.), 21 May 2015 (21.05.2015), claims; paragraphs [0002] to [0004], [0029]; examples; particularly, paragraphs [0036], [0054] to [0056], [0064] to [0066] & CN 105377770 A	1-13 3,10
X Y	JP 2013-240742 A (Shinwa Corp.), 05 December 2013 (05.12.2013), claims; paragraphs [0002], [0003], [0015], [0018], [0024]; examples (Family: none)	1-7, 11-13 3,10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 August 2016 (25.08.16)

Date of mailing of the international search report
06 September 2016 (06.09.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP2016/069519
--

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2015/0010604 A1 (SUNSTAR ENGINEERING INC.), 08 January 2015 (08.01.2015), claims; paragraphs [0003], [0030], [0033]; example 2 & JP 2013-180956 A & US 2015/0258232 A1 & WO 2013/129245 A1 & EP 2820951 A1 & TW 201402008 A & AU 2013227556 A & CA 2864079 A & CN 104135856 A	1, 2, 6-9, 12, 13 3-5, 10, 11
Y	Tatsuro UEKI et al., "Bactericidal Activity of Nano-Bubble Slightly Acidic Hypochlorous Water against Heat Resistant Bacterial Spores and its Application for Koji-making Plant washing", Journal of Soy sauce Research and Technology, 2014, vol.40, no.4, pages 211 to 217, page 212, experiment methods 1., 2., pages 213 to 216, results and study 1., page 217, abstract	4, 5, 11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. A01N59/00(2006.01)i, A01N25/02(2006.01)i, A01P3/00(2006.01)i, A23L3/358(2006.01)i, A61L2/18(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. A01N59/00, A01N25/02, A01P3/00, A23L3/358, A61L2/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2015/071995 A1 (株式会社ジャパン・フラワー・コーポレーション) 2015.05.21, 特許請求の範囲、[0002]-[0004]、[0029]、実施例、特に[0036]、[0054]-[0056]、[0064]-[0066] & CN 105377770 A	1-13
Y	JP 2013-240742 A (株式会社 シンワ) 2013.12.05, 特許請求の範囲、[0002]、[0003]、[0015]、[0018]、[0024]、実施例 (ファミリーなし)	3, 10
X		1-7, 11-13
Y		3, 10

□ C欄の続きにも文献が列挙されている。

□ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 25. 08. 2016	国際調査報告の発送日 06. 09. 2016
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 伊佐地 公美 電話番号 03-3581-1101 内線 3492 4P 5809

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	US 2015/0010604 A1 (SUNSTAR ENGINEERING INC.) 2015.01.08, 特許請求の範囲、[0003]、[0030]、[0033]、Example 2 & JP 2013-180956	1, 2, 6-9, 12, 13
Y	A & US 2015/0258232 A1 & WO 2013/129245 A1 & EP 2820951 A1 & TW 201402008 A & AU 2013227556 A & CA 2864079 A & CN 104135856 A	3-5, 10, 11
Y	植木達朗、他, 耐熱細菌芽胞に対するナノバブル微酸性次亜塩素酸水の殺菌効果とその製麹装置洗浄への応用, 醤油の研究と技術, 2014, Vol. 40, No. 4, 第 211-217, 第 212 頁実験方法の 1.、2.、第 213-216 頁結果および考察の 1.、第 217 頁要約	4, 5, 11