

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5733781号
(P5733781)

(45) 発行日 平成27年6月10日 (2015. 6. 10)

(24) 登録日 平成27年4月24日 (2015. 4. 24)

(51) Int. Cl.	F I		
BO1J 23/745 (2006.01)	BO1J	23/745	M
A61L 2/16 (2006.01)	A61L	2/16	
CO2F 1/50 (2006.01)	CO2F	1/50	52OP
CO2F 1/72 (2006.01)	CO2F	1/50	531Q
AO1N 59/00 (2006.01)	CO2F	1/50	54OB
請求項の数 11 (全 15 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2010-80605 (P2010-80605)
 (22) 出願日 平成22年3月31日 (2010. 3. 31)
 (65) 公開番号 特開2011-212518 (P2011-212518A)
 (43) 公開日 平成23年10月27日 (2011. 10. 27)
 審査請求日 平成25年2月4日 (2013. 2. 4)

(73) 特許権者 501203344
 国立研究開発法人農業・食品産業技術総合研究機構
 茨城県つくば市観音台3-1-1
 (74) 代理人 100086221
 弁理士 矢野 裕也
 (72) 発明者 森川 クラウジオ 健治
 三重県津市安濃町草生360 独立行政法人農業・食品産業技術総合研究機構 野菜茶業研究所内
 (72) 発明者 篠原 信
 三重県津市安濃町草生360 独立行政法人農業・食品産業技術総合研究機構 野菜茶業研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コーヒー粕あるいは茶殻を原料とするフェントン反応触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

コーヒー豆の粉碎焙煎物および/または茶葉を還元作用成分の供給原料として用い、当該還元作用成分の供給原料の乾燥物と二価もしくは三価の鉄を含む鉄供給原料とを水存在下で混合し、得られた反応生成物を活性成分としてなるフェントン反応触媒。

【請求項 2】

前記還元作用成分の供給原料がコーヒー粕である、請求項 1 記載のフェントン反応触媒。

【請求項 3】

前記還元作用成分の供給原料が茶殻である、請求項 1 記載のフェントン反応触媒。

10

【請求項 4】

前記鉄供給原料が二価もしくは三価の鉄イオンを生ずる化合物である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のフェントン反応触媒。

【請求項 5】

前記鉄供給原料が土壌であり、且つ、前記混合が40 ~ 200 で行うものである、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のフェントン反応触媒。

【請求項 6】

前記混合が、前記還元作用成分の供給原料の乾燥物100重量部に対して、鉄元素が0.1 ~ 10重量部含有するように前記鉄供給原料を混合するものである、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のフェントン反応触媒。

20

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれかのフェントン反応触媒を有効成分として含有してなる殺菌剤。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 6 のいずれかのフェントン反応触媒を用いて過酸化水素からヒドロキシラジカルを発生させることを特徴とする殺菌方法。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 6 のいずれかのフェントン反応触媒を有効成分として含有してなる汚染物質分解剤。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 6 のいずれかのフェントン反応触媒を用いて過酸化水素からヒドロキシラジカルを発生させることを特徴とする、汚染物質分解方法。

10

【請求項 11】

請求項 1 ~ 6 のいずれかのフェントン反応触媒を用いて過酸化水素からヒドロキシラジカルを発生させることを特徴とする、化学発光を利用した発光方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、コーヒー豆の焙煎粉碎物（特にコーヒー粕）や茶葉（特に茶殻）を還元作用成分の供給原料として用い、当該還元作用成分の供給原料と二価もしくは三価の鉄を含む鉄供給原料とを水存在下で混合し、得られた反応生成物を活性成分としてなるフェントン反応触媒に関する。また、本発明は、前記フェントン反応触媒を用いて過酸化水素からヒドロキシラジカルを発生させることを特徴とする殺菌方法、汚染物質分解方法、化学発光を利用した発光方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

フェントン反応とは、過酸化水素に二価鉄が作用しヒドロキシラジカルを発生させ、強力な酸化力を得る反応である。その強力な酸化力を利用して、殺菌、有害物質や難分解性の汚染物質の分解（例えば、有害物質で汚染された土壤にフェントン反応触媒を注入し、土壤浄化を行う技術）など、様々な分野に応用が期待されている。

フェントン反応の触媒には、これまで一般的に硫酸第一鉄の溶解度を向上させるため、クエン酸などを利用する技術がある（非特許文献 1 参照）。また、フェントン反応の強力な酸化力を利用して、カビの殺菌を行う技術が報告されている（特許文献 1 参照）。ところが、これら従来フェントン触媒では、触媒となる二価鉄が非常に不安定で二価から三価に酸化されてしまうことが避けられず、触媒能が短時間で失われてしまう問題があった。

30

【0003】

このため、本来は不安定である二価鉄の状態を長期間維持できる安定したフェントン反応触媒の開発が求められていた。

また、従来フェントン反応触媒は、豊富に存在し安価で供給可能な三価鉄を鉄原料に使用することはできなかった。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】公開 2009 - 062350 号公報

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献 1】<http://is-solution.com/library/pdf/2009/s3-18.pdf>

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

50

本発明は上記課題を解決し、二価の鉄を長期間安定維持できるフェントン反応触媒を開発し提供することを課題とする。

また、本発明は、従来のフェントン反応触媒には見られない、三価の鉄（安価な鉄供給原料）についても二価に還元して原料として利用可能なフェントン反応触媒を製造して提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らはこのような状況を鑑み、鋭意検討を重ねたところ、コーヒー豆の焙煎粉砕物や茶葉の還元作用成分に、本来は不安定である二価鉄の状態を長期間安定維持できる作用があることを見出した。さらに本発明者らは、当該還元作用成分は、三価の鉄について

10

【0008】

本発明は、これらの知見に基づいてなされたものである。

即ち、請求項1に係る本発明は、コーヒー豆の粉碎焙煎物および/または茶葉を還元作用成分の供給原料として用い、当該還元作用成分の供給原料の乾燥物と二価もしくは三価の鉄を含む鉄供給原料とを水存在下で混合し、得られた反応生成物を活性成分としてなるフェントン反応触媒に関する。

また、請求項2に係る本発明は、前記還元作用成分の供給原料がコーヒー粕である、請求項1記載のフェントン反応触媒に関する。

また、請求項3に係る本発明は、前記還元作用成分の供給原料が茶殻である、請求項1記載のフェントン反応触媒に関する。

20

また、請求項4に係る本発明は、前記鉄供給原料が二価もしくは三価の鉄イオンを生ずる化合物である、請求項1～3のいずれかに記載のフェントン反応触媒に関する。

また、請求項5に係る本発明は、前記鉄供給原料が土壌であり、且つ、前記混合が40～200で行うものである、請求項1～3のいずれかに記載のフェントン反応触媒に関する。

また、請求項6に係る本発明は、前記混合が、前記還元作用成分の供給原料の乾燥物100重量部に対して、鉄元素が0.1～10重量部含有するように前記鉄供給原料を混合するものである、請求項1～5のいずれかに記載のフェントン反応触媒に関する。

また、請求項7に係る本発明は、請求項1～6のいずれかのフェントン反応触媒を有効成分として含有してなる殺菌剤に関する。

30

また、請求項8に係る本発明は、請求項1～6のいずれかのフェントン反応触媒を用いて過酸化水素からヒドロキシラジカルを発生させることを特徴とする殺菌方法に関する。

また、請求項9に係る本発明は、請求項1～6のいずれかのフェントン反応触媒を有効成分として含有してなる汚染物質分解剤に関する。

また、請求項10に係る本発明は、請求項1～6のいずれかのフェントン反応触媒を用いて過酸化水素からヒドロキシラジカルを発生させることを特徴とする、汚染物質分解方法に関する。

また、請求項11に係る本発明は、請求項1～6のいずれかのフェントン反応触媒を用いて過酸化水素からヒドロキシラジカルを発生させることを特徴とする、化学発光を利用した発光方法に関する。

40

【発明の効果】

【0009】

本発明は、二価の鉄を長期間安定維持できる安定したフェントン反応触媒を提供することを可能とする。

また、本発明は、三価の鉄についても二価に還元して長期安定維持できるフェントン反応触媒を製造することを可能とする。これにより、安価な原料（例えば硫酸鉄や塩化鉄などの化学物質、土壌、金属鉄や砂鉄などを酸で溶解したものなど）を鉄供給原料として用いてフェントン反応触媒を提供することを可能とする。

【0010】

50

また、本発明は、還元作用成分の供給原料として、コーヒー粕や茶殻を用いることによって、さらに安価にフェントン反応触媒を提供することを可能とする。

なお、コーヒーや茶殻は世界的に愛飲されている嗜好品であり、その廃棄物であるコーヒー粕、茶殻は世界中で毎日のように大量に産出されているが、その用途は堆肥や消臭剤などに限定されており、新たな有効利用法の模索が続いている。従って、本発明により、これら食品廃棄物の新規利用用途を創出し、有効利用に貢献することが期待される。

【0011】

なお、本発明のフェントン反応触媒は、コーヒー豆焙煎粉碎物や茶殻が原料であるため、人体や環境に対して、安全性の高いものである。

これにより、本発明は、上記フェントン反応触媒を用いた殺菌方法の提供を可能とする。本発明のフェントン反応触媒は、広い産業分野で普及が見込める。例えば、食品や医療、公衆衛生、農業、環境浄化などに利用することができる。

また、本発明は、上記フェントン反応触媒を用いた汚染物質分解方法の提供を可能とする。

また、本発明は、上記フェントン反応触媒を用いたルミノール反応による発光方法の提供を可能とし、新たな発光方法として新規需要の創出が見込める。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】実施例1において、コーヒー粕由来の成分によって三価鉄から還元された二価鉄を、ジピリジルによって検出した写真像図である。

【図2】実施例2において、コーヒー粕と鉄原料の反応生成物が触媒するフェントン反応を、ルミノール反応によって検出した写真像図である。

【図3】実施例3において、コーヒー粕と鉄原料の反応生成物が触媒するフェントン反応による殺菌効果を示す写真像図である。

【図4】実施例4において、コーヒー粕と鉄原料の反応生成物が触媒するフェントン反応による殺菌効果を示す写真像図である。

【図5】実施例5において、コーヒー粕由来の成分によって土壌中の三価鉄から還元された二価鉄を、ジピリジルによって検出した写真像図である。

【図6】実施例6において、コーヒー粕と鉄原料の反応生成物が触媒するフェントン反応による殺菌効果を示す図である。

【図7】実施例7において、コーヒー粕と鉄原料の反応生成物が触媒するフェントン反応によるDNA分解作用を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明は、特定の還元作用成分の供給原料と、二価もしくは三価の鉄を含む鉄供給原料とを水存在下で混合し、得られた反応生成物を活性成分としてなるフェントン反応触媒に関する。

【0014】

〔還元作用成分供給原料〕

本発明における還元作用成分の供給原料としては、コーヒー豆の焙煎粉碎物や茶葉を用いることができる。また、両者を混合して用いることもできる。

また、当該還元作用成分の供給原料としては、当該コーヒー豆の焙煎粉碎物や茶葉（特にはコーヒー粕や茶殻）を水浸漬して得られる抽出成分（いわゆる淹れたコーヒーや茶の可溶性成分、あるいはコーヒー粕や茶殻の可溶性成分）、あるいは不溶性成分のみ（いわゆるコーヒー粕や茶殻）のいずれでも用いることができる。なお、これらの成分はそれぞれ乾燥粉末化して用いることもできる。

当該還元作用成分供給原料由来の当該成分は、非常に多くの分子種のフェノール類やポリフェノールを含む組成物であり、三価の鉄を二価の鉄に還元する作用と、二価の鉄を長期間維持できる作用の両方を有するものである。

【0015】

本発明で用いる‘コーヒー豆の焙煎粉碎物’としては、通常の方法に従って、コーヒー豆を焙煎し粉碎したものであれば如何なるものも指すものである。いわゆる挽いたコーヒー豆の状態もここに含まれる。また、コーヒー豆を粉碎したものを焙煎したものであってもよい。

ここでコーヒー豆としては、コーヒーノキである*Coffea arabica* (アラビカ種)、*C. canephora* (ロブスタ種)、*C. liberica* (リベリカ種)の種子であれば如何なるものを用いることができる。なお、生のコーヒー豆であってもよい、通常用いられるように乾燥保存されたものでもよい。

また、原料コストの観点から踏まえると、工業的には、規格外のコーヒー豆を用いることが好ましい。特に、コーヒー抽出後に大量に廃棄される‘コーヒー粕’を用いることが最も好適である。

【0016】

なお、ここで焙煎としては、通常行われる如何なる方法を挙げることができ、例えば、直火焙煎、熱風焙煎、遠赤外線焙煎、マイクロ波焙煎、加熱水蒸気焙煎、低温焙煎などを挙げることができる。

また、粉碎としては、コーヒーミル、グラインダー、石臼などによって通常のコーヒー豆が挽かれた状態にすればよく、粗挽きから粉末化状態のものまで幅広く含むものである。なお、破碎、粉碎、粉末化などの処理も含むものである。好ましくは、鉄との反応効率の観点から、粒子径の小さい粉末化したものが好適である。

【0017】

本発明で用いる‘茶葉’としては、チャノキである*Camellia sinensis*の茎葉を摘んだものであれば如何なるものも用いることができる。また摘み方は如何なる方法でもよいが、コストの観点から踏まえると、特に機械摘みが好適である。

なお、摘んだ茶葉は細胞の内容物が混ざり合って酸化発酵が起こるが、ここでは如何なる発酵段階の茶葉であっても用いることができる。例えば、加熱して酸化発酵を抑えた緑茶(煎茶、番茶、茎茶、ほうじ茶など)、;ある程度発酵させた青茶(ウーロン茶など)、;完全に発酵させた紅茶、;酸化発酵後にさらに麹菌発酵させた黒茶(プーアル茶など)、;などを用いることができる。好ましくは、緑茶、紅茶、ウーロン茶を挙げることができる。

なお、原料コストの観点から踏まえると、工業的には、規格外の茶葉を用いることが好ましい。特に、茶の抽出後に大量に廃棄される‘茶殻’を用いることが最も好適である。

【0018】

〔鉄供給原料〕

本発明では、二価もしくは三価の鉄を含む鉄供給原料のいずれも用いることができる。

二価の鉄の供給原料としては、塩化鉄(II)、硝酸鉄(II)、硫酸鉄(II)、水酸化鉄(II)を挙げることができる。また、これらが溶解した二価の鉄イオンを含む水溶液を用いることもできる。

三価の鉄の供給原料としては、塩化鉄(III)、硫酸鉄(III)などの水溶性の鉄化合物、;酸化鉄(III)、硝酸鉄(III)、水酸化鉄(III)などの不溶性の鉄化合物、;土壌(特に赤玉土、鹿沼土、ロームなどアロフェン質の鉄分を多く含む土壌、非結晶質の鉱物〔特にゲータイト〕を含む土壌)、ヘム鉄、貝殻などの天然物、;を挙げることができる。またこの他にも、鉄鉱石(黄鉄鉱、白鉄鉱、菱鉄鉱、磁鉄鉱、針鉄鉱など天然の鉄鉱石)や鉄材(金属鉄)、赤土(ラテライトなど酸化鉄(III)を多く含む土)を酸で溶解したものを挙げることができる。その他、錆びも原料として用いることができる。また、水溶性の鉄化合物が溶解した三価の鉄イオンを含む水溶液を用いることもできる。

これらのうち、農業や食品、医療などの分野で利用する場合は、原料コストや安定供給の観点から、安価な鉄化合物(塩化鉄、硫酸鉄など、二価、三価のいずれでもよい)を用いることが好適である。

また、有機農業で利用する場合は、原料を天然物に限る必要があることと原料コストや安定供給の観点から、天然物である土壌(特に赤玉土、鹿沼土、ローム)を鉄供給原料と

10

20

30

40

50

して用いることが好適である。

【0019】

〔混合処理〕

本発明では、前記還元作用成分供給原料（もしくは当該原料由来の前記成分）と前記鉄供給原料（もしくは前記鉄イオン）を、水存在下で混合することによって、フェントン反応触媒能を有する反応生成物（活性成分）を得ることができる。

【0020】

ここで水存在下とは、前記還元作用成分供給原料に含まれる還元力を示す成分と鉄が、水を媒質として反応できる条件であればよい。

例えば、用いる水の量としては、混合操作によって前記原料が湿潤する程度の水の量があれば十分であるが、前記原料の合計1質量部に対して、例えば、0.5質量部以上、好ましくは2質量部以上用いることが望ましい。なお、上限としては、混合操作が可能な量であればよいが、例えば、100質量部以下、好ましくは10質量部以下を挙げることができる。

なお、水としては、通常の如何なる水でもよく、井戸水、河川・湖沼水、海水、水道水、脱イオン水、蒸留水、などを挙げることができるが、pH緩衝剤、塩（NaCl、KClなど）、アルコール（エタノール等）、糖類、酸、アルカリなどを含むものであっても、当該反応が起こる条件のものであればよい。

【0021】

原料の混合比率としては、還元作用成分の供給原料の乾燥物100重量部に対して、前記鉄供給原料を鉄元素の重量として0.1重量部以上、好ましくは4重量部以上含有するように混合すればよい。鉄の割合が少なすぎる場合、還元作用成分の供給原料に鉄が吸着してしまい好ましくない。

また、上限としては、10重量部以下、好ましくは、5重量部以下であればよい。鉄の割合が多すぎる場合、還元しきれなかった三価の鉄が残存し好ましくない。

【0022】

ここで、混合操作としては、単純な攪拌混合を行えばよいが、ミキサー、大型攪拌槽、ボルテックス、シェーカーなどによっても行うことができる。

ここで水の温度としては、水が液体状態である温度であればよいが（例えば1～100）、室温程度（例えば10～40）で特に加熱を要することなく行うことができる。

なお、鉄供給原料として特定の天然物（具体的には土壌）を用いた場合や、不溶性の鉄化合物が主体である場合、当該混合時の水を40以上、好ましくは50以上で行うことによって、鉄と還元作用成分が反応しやすくする処理が必要となる。なお上限としては200（加圧加熱の場合）を挙げることができるが、製造コストの観点から、通常加熱での水の沸点である100以下、さらに好ましくは70以下で行うことが望ましい。なお、100以上の反応条件において、還元作用成分の熱分解を抑制するには、密閉容器内で行う方が効果的である。

【0023】

混合時間としては、還元作用成分と鉄が十分に接触するまで、おおよそ10秒以上行えばよいが、均一性を向上させるためには、好ましくは3分以上の混合処理を行うことが望ましい。

また、上限としては、微生物の繁殖による腐敗を防止するため、240時間以下で行うことが望ましい。ただし滅菌処理を伴う場合は特に上限はない。

【0024】

当該混合処理後、得られた反応生成物（混合処理後のコーヒー焙煎粉碎物や茶葉）をそのまま（液体や含水状態のまま）、あるいは乾燥（例えば、自然乾燥、焙煎など）させることで、フェントン反応触媒とすることができる。また、この乾燥物を水に溶いた上清や懸濁物についても、フェントン反応触媒として用いることもできる。

なお、得られた反応生成物から上清のみを回収した液体（もしくはその乾燥物）についても、フェントン反応触媒として用いることもできる。

【0025】

10

20

30

40

50

〔フェントン反応触媒〕

上記工程を経て得られた反応生成物は、二価の鉄を長期間安定維持でき、また、三価の鉄を二価の鉄に還元して長期安定維持できる性質を有するものである。

これにより、当該反応生成物は、活性を長期安定維持できるものであり、優れた「フェントン反応触媒」として用いることができる。

【0026】

ここでフェントン反応触媒とは、二価鉄が過酸化水素(H_2O_2)を分解して、ヒドロキシルラジカルを発生させる反応を指すものである。発生したヒドロキシルラジカルは、極めて強力な酸化力を有し、様々な物質を酸化分解する作用を有する。

本発明のフェントン反応触媒は、安定した活性を維持できるため、様々な用途に用いることができる。例えば、殺菌、汚染物質の分解、化学発光を利用した発光、などに用いることができる。

【0027】

〔殺菌作用〕

本発明のフェントン反応触媒は、医薬、食品、公衆衛生、農業等、様々な用途の殺菌に用いることができる。

当該殺菌は、殺菌対象が固形である場合と液体である場合で実施態様が若干異なる。

殺菌対象が固体である場合、当該フェントン反応触媒と過酸化水素を含む溶液を調製し、殺菌対象に、噴霧、塗布、練り込み等することによって、行うことができる。なお、殺菌対象を当該溶液中に浸漬することによっても行うことができる。また、当該フェントン反応触媒(固形の形態)を殺菌対象に塗布や練り込み等を行い、別途過酸化水素を噴霧等することによっても行うことができる。

また、殺菌対象が液体である場合、当該フェントン反応触媒(液体、固形の両方の形態)と過酸化水素を、殺菌対象に添加、混合等することによって、行うことができる。なお、フェントン反応触媒が固体の場合には、過酸化水素を加えた殺菌対象の液体中に浸漬することによっても行うことができる。

殺菌に用いる溶液において、フェントン反応触媒の使用量としては、例えば、0.1~10g/L程度含むように使用すればよい。また、過酸化水素の使用量としては、極めて微量でよく、0.1~20mM程度含むように用いればよい。

当該殺菌効果は、極めて強力であるため、例えば、数分程度の浸漬によって、顕著な殺菌効果を奏する。

【0028】

殺菌対象としては、例えば、医療器具、病室の壁、患者の患部、衣服、寝具など、食品の製造機器のライン、食材、まな板、包丁等の台所用品、食器、便座、手すり、農機具、植物などを挙げることができる。これらの殺菌に本発明のフェントン反応触媒を用いることによって、通常過酸化水素のみを用いた殺菌方法に比べて、大幅に(約99~99.9%程度も)過酸化水素の使用量を削減することが可能となる。

また、殺菌対象が土壌、汚染水、植物、動物、微生物などの生体そのものあるいは生物を含むものである場合、殺菌対象中には既に生物由来の過酸化水素が微量発生するため、本発明のフェントン反応触媒のみを用いて(過酸化水素を別途加えることなく)殺菌を行うことができる。

【0029】

従って、これらの殺菌対象に対しては、本発明のフェントン反応触媒を殺菌剤の有効成分として用いることができる。

当該殺菌剤の形態としては、例えば、固体、液体の形態を挙げることができる。粉末、顆粒、シート状、ボード状、キューブ状、スポンジ状、あるいは濃縮液、液体アンブルなどの形態を挙げることができる。また、粉末状の形態、賦型剤等と混ぜて固形にした形態、カプセルに充填する形態、ゲルなども挙げることができる。

剤の使用形態としては、液体の場合はそのまましくは希釈して、固形の場合は水等に溶いて(例えばフェントン反応触媒を0.1~100g/L程度含むようにして)あるいは剤その

10

20

30

40

50

ものを塗布や練り込むなどして用いることができる。なお、殺菌対象が液体で場合は、固形形態のものをそのまま添加、散布等することもできる。

【0030】

〔汚染物質分解作用〕

また、本発明のフェントン反応触媒は、汚染水や汚染土壤に含まれる汚染物質を分解して、浄化の一工程に用いることができる。

汚染物質の分解は、浄化対象が固形である場合と液体である場合で実施態様が若干異なる。浄化対象が固形である場合、当該フェントン反応触媒と過酸化水素を含む溶液を調製し、対象に、噴霧、散布、塗布、練り込み等することによって、行うことができる。なお、浄化対象を当該溶液中に混合浸漬することによっても行うことができる。また、当該フェントン反応触媒（固形の形態）を浄化対象に塗布や練り込み等を行い、別途過酸化水素を噴霧等することによっても行うことができる。

10

また、浄化対象が液体である場合、当該フェントン反応触媒（液体、固形の両方の形態）と過酸化水素を、浄化対象に添加、混合、散布、浸漬等することによって、行うことができる。なお、フェントン反応触媒が固形の場合には、過酸化水素を加えた浄化対象の液体中に浸漬することによっても行うことができる。

汚染物質の分解に用いる溶液において、フェントン反応触媒の使用量としては、例えば、0.1~100g/L程度含むように使用すればよい。また、過酸化水素の使用量としては、極めて微量でよく、0.1~100mM程度含むように用いればよい。

当該分解効果は、極めて強力であるため、例えば、30分程度の浸漬によって、顕著な分解効果を奏することができる。

20

【0031】

ここで汚染水としては、生活排水、し尿水、工場排水、汚染された河川や湖沼の水、海水などを挙げることができる。汚染土壤としては、ゴミ廃棄場の土壌、産業廃棄物、農地、工場跡地などを挙げることができる。

また、分解対象となる具体的な汚染物質としては、自然界に汚染水や汚染土壤に含まれる有機化合物を指し、例えば、ダイオキシン、PCBなどを挙げることができる。

なお、これら浄化対象のほとんどのもの（微生物相を含むもの）は、既に生物由来の過酸化水素が微量含まれているため、本発明のフェントン反応触媒のみを用いて（過酸化水素を別途加えることなく）汚染物質の分解を行うことも可能となる。

30

【0032】

従って、これらの浄化対象に対しては、本発明のフェントン反応触媒を汚染物質分解剤の有効成分として用いることができる。

当該汚染物質分解剤の形態としては、固体、液体の形態を挙げることができる。粉末、顆粒、シート状、ボード状、キューブ状、スポンジ状、あるいは濃縮液、液体アンプルなどの形態を挙げることができる。また、粉末状の形態、賦型剤等と混ぜて固形にした形態、カプセルに充填する形態、ゲルなども挙げることができる。

剤の使用形態としては、液体の場合はそのままもしくは希釈して、固形の場合は水等に溶いて（例えばフェントン反応触媒を0.1~100g/L程度含むようにして）、あるいは剤そのものを塗布あるいは練り込むなどをして用いることができる。なお、浄化対象が液体で場合は、固形形態のものをそのまま添加、散布等することもできる。

40

【0033】

〔発光作用〕

また、本発明のフェントン反応触媒は、化学発光を利用した発光に用いることができる。

ここで化学発光としては、フェントン反応によって発生したヒドロキシラジカルによって、基質が分解されて発光する現象を指すものである。具体的には、ルミノール、ロフィン、ルシゲニン、シュウ酸ジフェニル、塩化オキサリル、ルシゲニンなどを発光基質として用いた各化学反応を挙げることができる。

発光に用いる溶液において、フェントン反応触媒の使用量としては、例えば、0.01~10

50

0g/L程度含むように使用すればよい。また、過酸化水素の使用量としては、0.01~30,000 mM程度含むように用いればよい。また、発光基質としては、それぞれの物質の特性に合わせて適量含むように使用すればよい（ルミノールの場合、0.1~10g/L程度）。

当該フェントン触媒は極めて安定であるため、長期間安定した発光効果を奏することができる。

当該発光反応は、照明、発電（太陽電池との組合せによる）などに利用することが可能となる。

【実施例】

【0034】

以下、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明の範囲はこれらにより限定されるものではない。

【0035】

〔実施例1〕 コーヒー粕成分の鉄還元能の検証

コーヒー粕を用いて、三価の鉄を二価鉄に還元する実験を行った。

50mLの0.1%塩化鉄(III)の水溶液（図1左端）に、10gの乾燥させたコーヒー粕を添加混合し、室温で数分静置することで反応させた（図1左から2番目）。その濾過液（図1左から3番目）に、0.2%ジピリジル（ジピリジル2g、酢酸100g/L）を添加したところ、二価鉄の存在を示す赤色を呈した（図1右端）。

なお、ジピリジルは、二価鉄と反応した時に赤色に呈色する物質であり、二価鉄の検出に用いられる。三価の鉄とは反応せず、無色のままである。

【0036】

この結果から、コーヒー粕の成分は、三価の鉄を二価に還元し、二価鉄の状態に維持されることが明らかとなった。なお、コーヒーに含まれるクロロゲン酸、タンニン酸、カフェイン酸などには、鉄の溶解度を向上させる作用があることは従来知られているが、これらの化合物には三価鉄を二価鉄に還元する能力については知られていなかった。

このことから、当該コーヒー粕由来の成分には、三価鉄から二価の鉄への還元作用があることが初めて明らかになった。なお、還元作用成分は、フェノール類やポリフェノール類であると推測された。

【0037】

〔実施例2〕 フェントン反応触媒能

コーヒー粕と鉄の反応生成物について、フェントン反応触媒能があることを、ルミノール反応（ヒドロキシラジカルの発生によりルミノールを酸化させて発光する反応）により検討した。

まず、コーヒー粕（乾燥物）100重量部に対し塩化鉄(III)を鉄元素として4重量部となるように加え、両者合計の倍の重量の水を加え、数分室温で静置することで反応させた。その後、風乾し、これを1g/Lとなるよう水で懸濁し濾過した。

得られた濾過液を、ルミノール溶液（1g/Lルミノール、4g/L水酸化ナトリウム、0.3%過酸化水素）100ml（図2A）に、少量加えたところ、青い蛍光を発した（図2B）。

この結果から、コーヒー粕と鉄の反応生成物は、過酸化水素と混合することでフェントン反応を触媒し、ヒドロキシラジカルを発生させることが示唆された。

【0038】

〔実施例3〕 殺菌効果1（大腸菌の殺菌）

コーヒー粕と鉄の反応生成物について、フェントン反応触媒能による殺菌効果を大腸菌について検討した。

実施例2と同様にして調製したコーヒー粕と鉄の反応生成物を1g/L含む濾過液に、過酸化水素を10mMになるように加え、そして、大腸菌を 1.0×10^4 cfu/mLとなるように加えた（試料3-1）。

なお、対照として、当該反応生成物濾過液に同様に大腸菌を加えたもの（試料3-2）、過酸化水素（10mM）のみを含む溶液に同様に大腸菌を加えたもの（試料3-3）を調製した。

。

10

20

30

40

50

そして、10分後に各溶液0.1mLを分取し、TTC培地で平板培養した。結果を図3に示す。

その結果、試料3-1(当該反応生成物+過酸化水素)の大腸菌は、10分の処理で殺菌された。一方、試料3-2(当該反応生成物のみ)と試料3-3(過酸化水素のみ)では、大量の大腸菌が生残した。

このことから、コーヒー粕と鉄の反応生成物は、過酸化水素と混合することで、フェントン反応を触媒し、大腸菌を殺菌することが可能であることが示された。

【0039】

〔実施例4〕 土壤病原菌殺菌効果1(青枯病菌の殺菌)

コーヒー粕と鉄の反応生成物について、フェントン反応触媒能による殺菌効果を青枯病菌について検討した。

実施例2と同様にして調製したコーヒー粕と鉄の反応生成物を1g/L含む濾過液に、1mMになるように過酸化水素を加え、青枯病菌を 1.0×10^6 cfu/mLとなるように加えた(試料4-1)。また、対照として、当該反応生成物(1g/L)のみを含む濾過液に同様に青枯病菌を加えたもの(試料4-2)、過酸化水素(1mM)のみを含む溶液に同様に青枯病菌を加えたもの(試料4-3)を調製した。

そして、10分後に各溶液0.1mLを分取し、TTC培地で平板培養した。結果を図4に示す。

その結果、試料4-1(当該反応生成物+過酸化水素)の青枯病菌は、10分の処理で検出限界以下(<10cfu/mL)にまで死滅した。一方、試料4-2(当該反応生成物のみ)と試料4-3(過酸化水素のみ)では、大量の青枯病菌が生残した。

このことから、コーヒー粕と鉄の反応生成物が触媒するフェントン反応は、大腸菌以外の菌に対しても、強い殺菌効果を示すことが明らかとなった。

【0040】

〔実施例5〕 コーヒー粕成分の鉄還元能の検証2

コーヒー粕を用いて、赤玉土に含まれる三価鉄を二価鉄に還元する実験を行った。

1200gの赤玉土を800gのコーヒー粕と混合し、その倍の重量の水を添加混合し、60で一晩静置することで反応させた。反応後、風乾して乾燥させた。そして、そのうち2gを1Lの蒸留水に加えて懸濁した(試料5-1: コーヒー粕・赤玉土懸濁溶液)。なお、対照として、1.2gの赤玉土のみを1Lの水に懸濁した溶液を調製した(試料5-2: 赤玉土懸濁溶液)。これらの溶液は、室温で44日間静置した。

また、比較試料として、コーヒー粕に代えて同重量のクエン酸を用いたこと以外は、上記と同様にして溶液を調製した(試料5-3: クエン酸・赤玉土懸濁溶液)。なお、当該比較試料については、長期の室温静置を行わなかった。

得られた3つの溶液3mlに、0.2%ジピリジル(ジピリジル2g、酢酸100g/L)を0.1ml添加し、発色を見ることで二価鉄の検出を試みた。結果を図5に示す。

【0041】

その結果、試料5-1(コーヒー粕・赤玉土懸濁溶液)からは二価鉄が検出され、コーヒー粕は赤玉土に含まれる三価の鉄を二価に還元し、その状態を長期間(44日間)安定に維持できることが示された。

これに対して、試料5-3(クエン酸・赤玉土懸濁溶液)からは二価鉄は検出されず、鉄を溶解する作用が強いことで知られるクエン酸は赤玉土中の三価の鉄を二価鉄に還元することが(同様の製造方法をとった直後であっても)できないことが示された。また、対照である試料5-2(赤玉土懸濁溶液)からも、二価鉄は検出されなかった。

このことから、赤玉土中の三価の鉄に対しても、コーヒー粕を用いることで、二価鉄に還元して利用可能であることが明らかとなった。

【0042】

〔実施例6〕 土壤病原菌殺菌効果2(殺菌の速度を検討)

コーヒー粕と鉄の反応生成物について、フェントン反応触媒能による殺菌の速度を検討した。

実施例4と同様にして、コーヒー粕と鉄の反応生成物を1g/L含む濾過液に、1mMになるように過酸化水素を加え、青枯病菌を 1.0×10^6 cfu/mLとなるように加えた(試料6-1)。

また、対照として、当該反応生成物（1g/L）のみを含む濾過液に同様に青枯病菌を加えたもの（試料6-2）、過酸化水素（1mM）のみを含む溶液に同様に青枯病菌を加えたもの（試料6-3）を調製した。

なお、比較実験として、赤玉土懸濁液（0.6g/L）に1mMになるように過酸化水素を加えたものに同様に青枯病菌を加えたもの（試料6-4）を調製した（注：赤玉土は三価鉄の供給原料）。

そして、経時的に各溶液0.1mLを分取し、TTC培地で希釈平板を行い、青枯病菌の生残数を計数した。結果を図6に示す。

【0043】

その結果、試料6-1（当該反応生成物＋過酸化水素）では、青枯病菌は5分で検出限界以下（ $<10\text{cfu/mL}$ ）にまで死滅した。一方、試料6-2（当該反応生成物のみ）と試料6-3（過酸化水素のみ）では、菌密度はほとんど変化しなかった。また、試料6-4（赤玉土懸濁液＋過酸化水素水）でも菌密度はほとんど変化しなかった。

このことから、コーヒー粕と鉄の反応生成物が触媒するフェントン反応は、極めて短時間で非常に強い殺菌効果を示すことが示された。また、鉄供給原料の一つである赤玉土には、フェントン反応を触媒する能力がなく、そのために殺菌効果が現れないことが示唆された。

【0044】

〔実施例7〕 強力な分解作用

コーヒー粕と鉄の反応生成物について、フェントン反応触媒能によるDNAの分解作用を検討した。

市販のファージDNA HindIII Marker（タカラバイオ）10 μL に、過酸化水素（10mM）10 μL と、コーヒー粕と鉄の反応生成物（実施例2と同様にして調製）を20g/L含む濾過液10 μL を加えた（試料7-1）。また、対照として、当該反応生成物の濾過液のみを同様にDNA溶液に加えたもの（試料7-2）、過酸化水素のみを同様にDNA溶液に加えたもの（試料7-3）を調製した。

室温で10分処理した。その後、アガロース電気泳動を行って、DNAを検出した。結果を図7に示す。

その結果、試料7-1（当該反応生成物＋過酸化水素）では、ラダーが消失し、DNAが分解された。一方、試料7-2（当該反応生成物のみ）と試料7-3（過酸化水素のみ）では、DNAラダーに変化は認められなかった。

このことから、コーヒー粕と鉄の反応生成物が触媒するフェントン反応は、強力なDNA分解作用を示すことが明らかとなった。

【産業上の利用可能性】

【0045】

本発明のフェントン反応触媒は、原料が全て入手容易なものであるため、広い産業分野で普及が見込める。

例えば、農業、食品、医療、公衆衛生分野での殺菌に利用することが期待される。また、汚染物質分解方法として利用することも期待される。さらに、化学発光の物質との反応と組み合わせることで、新たな発光方法として新規需要の創出が見込める。

また、本発明により、コーヒー粕や茶殻などの食品廃棄物の新規利用用途を創出し、有効利用に貢献することが期待される。

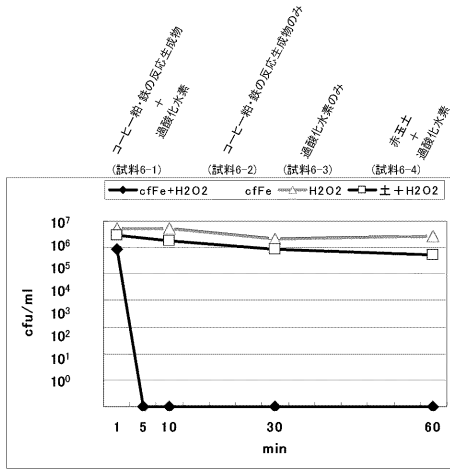
10

20

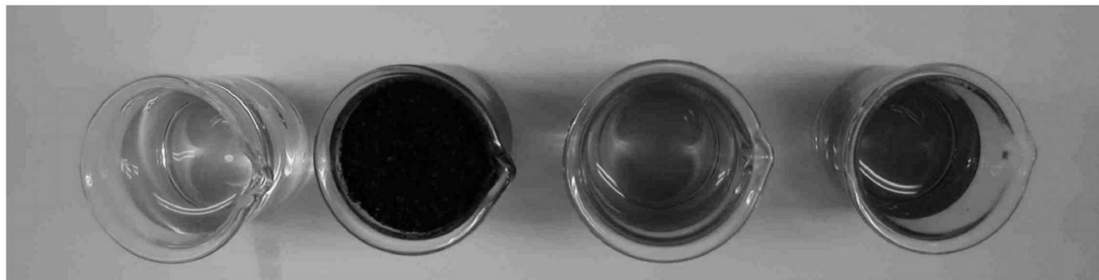
30

40

【 図 6 】



【 図 1 】



塩化鉄(III)溶液

コーヒー粕
+
塩化鉄(III)

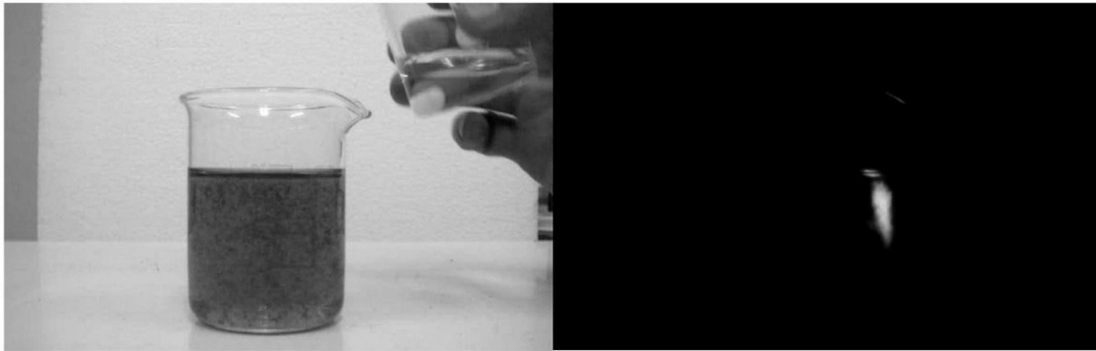
濾過液

濾過液
+
ジピリジル

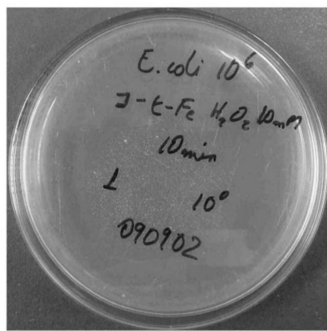
【 図 2 】

(A)

(B)

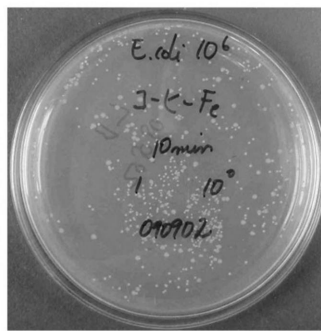


【 図 3 】



(試料3-1)

コーヒー粉・鉄の反応生成物
+
過酸化水素



(試料3-2)

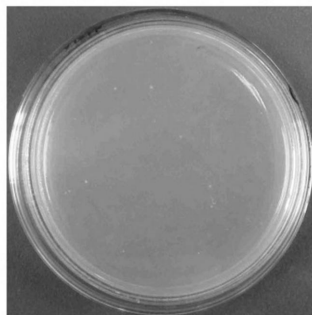
コーヒー粉・鉄の反応生成物



(試料3-3)

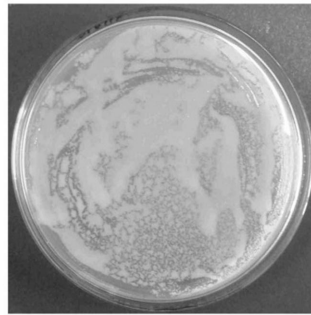
過酸化水素のみ

【 図 4 】



(試料4-1)

コーヒー粉・鉄の反応生成物
+
過酸化水素



(試料4-2)

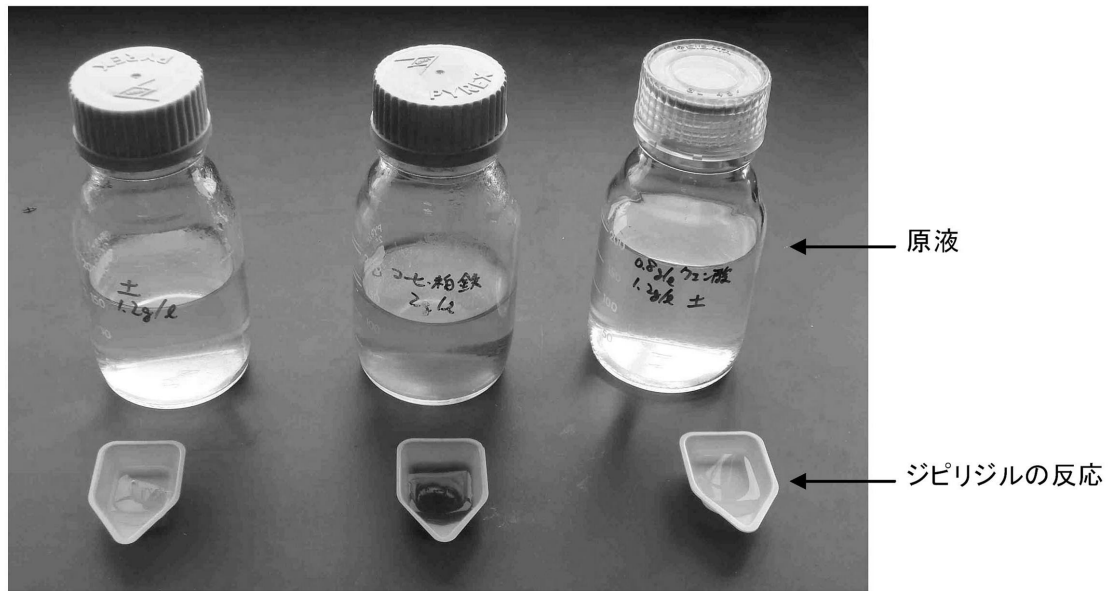
コーヒー粉・鉄の反応生成物



(試料4-3)

過酸化水素のみ

【 図 5 】

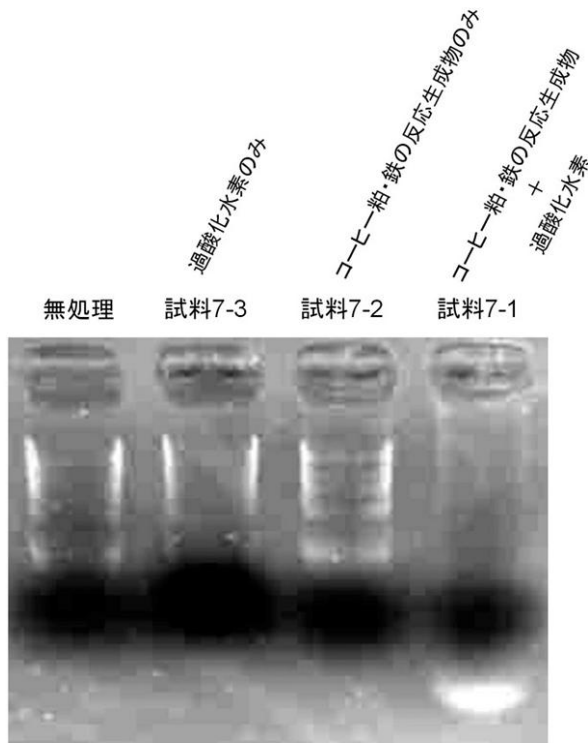


(試料5-2)
赤玉土懸濁溶液

(試料5-1)
コーヒー粉・赤玉土懸濁溶液

(試料5-3)
クエン酸・赤玉土懸濁溶液

【 図 7 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
B 0 9 B	3/00	(2006.01)	C 0 2 F	1/50	5 4 0 C
B 0 9 C	1/02	(2006.01)	C 0 2 F	1/72	Z
B 0 9 C	1/08	(2006.01)	A 0 1 N	59/00	A
			B 0 9 B	3/00	3 0 4 H
			B 0 9 B	3/00	3 0 4 K
			C 0 2 F	1/50	5 1 0 A
			C 0 2 F	1/50	5 2 0 B
			C 0 2 F	1/50	5 2 0 F

審査官 後藤 政博

- (56)参考文献 特表平09 - 510190 (JP, A)
 特開2007 - 125521 (JP, A)
 特開2004 - 249258 (JP, A)
 特開2002 - 282874 (JP, A)
 特開平06 - 106173 (JP, A)
 特開2011 - 211913 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 0 1 J	2 1 / 0 0	-	3 8 / 7 4
A 0 1 N	2 5 / 0 0		
A 0 1 N	5 9 / 0 0		
A 0 1 P	1 / 0 0		
A 6 1 L	2 / 1 6		
B 0 9 B	3 / 0 0		
B 0 9 C	1 / 0 8		
C 0 2 F	1 / 5 0		
C 0 2 F	1 / 7 2		