水産食品の化学的保藏の研究—Ⅲ. フラン誘導体並に既知防腐剤の殺菌力比較試験

鉄本総吾・興津知明・福田正彦

(東海区水産研究所)

Studies on Preservation of Marine Products by Chemicals—Ⅲ. Comparative Test of Bactericidal Effect of Nitrofuran Derivatives and Some Preservatives Sogo TETSUMOTO, Tomoaki OKITSU, and Masahiko FUKUDA

In the present report, bactericidal effect of nitrofuran derivatives is examined as compared with some chemicals already used for food preservative such as P-hydroxy butyl benzoate, salicylic acid. Nitrofuran compounds are found more effective in low concentration than usual food preservatives and upon the bases of these observations, method of application of the compound for fish and fish products is also discussed.

緒 言

DODD, STILMAN は 1944 年にフルフラール誘導体中ニトロフラゼンが各種の細菌に対し強い抗菌力を示し且つ動物に対する毒性が極めて微弱であることを見出し、阪大藤野氏等は 1950 年大阪市大井本氏の合成したニトロフラゼンを使用して、種々の腸内細菌、ブドウ状球菌、枯草菌、馬鈴薯菌、脾脱疽菌、連鎖状球菌等に対する作用を研究し、ニトロフラゼンは強力な抗菌作用を示すことを発表した。1949年阪大微生物学研究会はニトロフラゼンを 0.002% 小豆入氷菓に添加して氷菓中の総菌数を添加後 2 日目に約 1/470 に減少させ、イチゴ氷菓では約 1/144 に菌数を減らすことができたことを報告している。1950年阪大照井氏は食品に対するフラン誘導体の防腐効果を研究して、パンのロープ (ropy) 防止にはパンの諸原料に対し、ニトロフラゼンを 0.001% 以上添加すれば防止効果が著しく、小豆餡に対しては 0.002% の添加により防腐効果が著明であると報告している^{3,4)}。1950 年千葉医大相磯氏は米の重量の 0.001% ニトロフラゼンを米に添加して米飯を作れば、17°C に於て 48 時間目に僅かに酸敗臭を発生し、対照に比較して約 24 時間長く防腐することができ、0.002% 添加すれば夏期米飯の酸敗を 10 日位防止し得たと述べている。

著者は先に魚貝類に対するカプリン酸、ペリラルチン、パラオキシ安息香酸ブチルエステル、安息香酸、サルチル酸、塩素剤等の鮮度保持研究を行い、酸性溶液に於けるカプリン酸及びペリラルチン等が鮮度保持上有効であることを発表した^{5,7)}。著者はその後ニトロフラン誘導体と既知防腐剤の殺菌作用を比較研究し、ニトロフラン類は既知防腐剤に比べ濃度低下による殺菌力の激減が少く、且つその殺菌効果は持続的であることを認めたのでその結果をここに報告することとする。

実験及び結果

供試防腐剤

ニトロフラン類として次の 4 種の防腐剤を供試した。5-Nitro-2-furfural Semicarbazone (商品名フラスキン、略称 F)、5-Nitro-2-furfurylidine aminoguanidine hydrochloride (商品名グアノフラシン、略称 GF)、5-Nitro-2-furfuryl acryl amide (商品名 Z フラン、略称 ZF)、Bis-5-nitrofurfurylidine acetoneguanyhydrone (商品名パナゾン、略称 PF)。

なお比較のために使用した既知防腐剤はパラオキシ安息香酸ブチルエステル、サルチル酸及び硼酸の 3 種

である。

被検細菌

被検細菌としては *Staphylococcus pyogenes aureus*, *Escherichia coli communis*, *Proteus vulgaris* HAUSER, *Pseudomonas fluorescens liquefaciens*, *Bacillus subtilis* 及び *Bacillus mesentericus* の6種の菌を使用した。

之等の菌の石炭酸に対する抵抗力は第1表の如くであつて、抵抗力は消毒剤標準検定法に依つて求めたものである。

Table 1. Bactericidal power of phenol to the test organisms.

Period of exposure (min)	Concentration of phenol					
	1 %	1 %	1 %	1 %	5 %	5 %
	Organismus tested					
	<i>Staphylococcus pyogenes aureus</i>	<i>Escherichia coli communis</i>	<i>Proteus vulgaris</i>	<i>Pseudomonas fluorescens liquefaciens</i> R* S**	<i>Bacillus subtilis</i>	<i>Bacillus mesentericus</i>
5	+	+	+	+	+	+
10	—	+	+	+	+	+
15	—	+	+	+	+	+
20	—	+	+	+	+	+
30	—	—	+	+	+	+
45	—	—	—	+	+	+
60	—	—	—	+	+	±
120	—	—	—	—	±	—
180	—	—	—	—	—	—

Plus sign (+) signifies that bacterium was alive; minus sign (—) signifies that bacterium was dead. (±) signifies that bacterium was sometimes alive or dead

* Resistant strain ** Sensitive strain

この結果によると、被検菌中 *Staphylococcus pyogenes aureus* は普通菌種に比べ、石炭酸に対する抵抗力が弱過ぎ、*Escherichia coli*, *Proteus Vulgaris* は強過ぎるものの如くである。なお *Pseudomonas fluorescens* は耐性株と感受性株との2菌種を使用した。

ニトロフラン類の殺菌力

被検防腐剤のうち、ニトロフラン類と既知防腐剤の殺菌力を比較する目的を以つて本実験を行つた。実験方法は次の如くである。まず各防腐剤を殺菌生理的食塩水に溶解して 0.02, 0.01, 0.002, 0.001 及び 0.0005 % 液を作り、之等供試防腐剤液 10 cc に対し 30°C, 24 時間培養した6種の被検菌培養液 0.2 cc を夫々加え、恒温 20°C に放置し、一定時間毎に後培養して菌の生死を観察した。得られた結果は第2表の如くである。

なお 0.0005 % 防腐剤液に於ては被検菌すべてが 33 日に至るも死滅しなかつたので、その結果は表より省略した。この表の結果より次のことが判る。

ニトロフラン類はグラム陽性芽胞細菌に対し比較的強い殺菌作用を示すが、グラム陰性である大腸菌及び *Proteus Vulgaris* に対してはその殺菌力は差程大きくなく *Pseudomonas fluorescens* に対しては甚だ弱い。また一般にニトロフラン類中 PF と ZF 及び F と GF とは夫々略々同程度の殺菌効力を示し、前二者は後の二者より殺菌効力が大である。更にニトロフラン類は濃度が低下してもその殺菌力は必ずしも激減しない特長があり、この点パラオキシ安息香酸ブチルエステル、サルチル酸及び硼酸とその性質を異にしている。

ニトロフラン類の細菌死滅速度に及ぼす影響

前実験に於てニトロフラン類は濃度が低下してもその殺菌力は必ずしも激減しない特長を有することが判つたので、腐敗細菌の死滅速度に及ぼすニトロフラン類の影響が既知防腐剤であるパラオキシ安息香酸ブチ

Table 2 Bactericidal power of nitrofuran compounds compared with some preservatives

Preservative	Organisms tested											
	<i>Bacillus subtilis</i>				<i>Bacillus mesentericus</i>				<i>Escherichia coli communis</i>			
	Concentration of preservative (%)											
	0.02	0.0	0.002	0.001	0.02	0.01	0.002	0.001	0.02	0.01	0.002	0.001
5-Nitro-2-furfural semicarbazone	5±, 7-	5+, 7-	8+, 10-	15+, 20-	3±, 4-	3±, 4-	6+, 8-	12+, 15-	10+, 12-	10+, 12-	12±, 15-	33±
5-Nitro-2-furfuryl acryl amide	3±, 5-	3±, 5-	5+, 7-	10±, 12-	2±, 3-	2+, 3-	4+, 5-	8+, 60-	5+, 6-	5+, 6-	6+, 8-	12+, 20-
5-Nitro-2-furfurylidine aminoguanidine HCl	5+, 7-	5+, 7-	8+, 10-	15+, 20-	3±, 4-	3+, 4-	8+, 10-	15+, 20-	8+, 10-	10±, 12-	12+, 15-	33±
Bis-5-nitrofurfurylidine acetoneguanyl hydrazone	3+, 5-	3+, 5-	5±, 7-	12+, 15-	1+, 2-	1+, 2-	5+, 6-	10+, 12-	5+, 6-	5+, 6-	8±, 10-	18±, 21-
P-Hydroxy-butylbenzoate	33+	33+	33+	33+	33+	33+	35+	33+	4+, 5-	8+, 10-	33+	33+
Salicylic acid	"	"	"	"	"	"	"	"	5+, 6-	10+, 12-	"	"
Boric acid	"	"	"	"	"	"	"	"	33+	33+	"	"
Control	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"

Preservative	Organisms tested											
	<i>Proteus vulgaris</i>				<i>Pseudomonas fluorescens liquefaciens</i> (Resistant strain)				<i>Pseudomonas fluorescens liquefaciens</i> (Sensitive strain)			
	Concentration of preservative (%)											
	0.02	0.01	0.002	0.001	0.02	0.01	0.002	0.001	0.02	0.01	0.002	0.001
5-Nitro-2-furfural semicarbazone	8+, 10-	8±, 9-	10+, 12-	15+, 20	33+	33+	33+	33+	88+	33+	33+	33+
5-Nitro-2-furfuryl acryl amide	5±, 6-	4+, 5-	5+, 6-	10+, 14	"	"	"	"	24+, 30-	24+, 30-	"	"
5-Nitro-2-furfurylidine aminoguanidine HCl	7+, 8-	7+, 8-	10+, 12-	20+, 24	"	"	"	"	33+	33+	"	"
Bis-5-nitrofurfurylidine acetoneguanyl hydrazone	4+, 5-	3+, 4-	6+, 7-	12+, 14	"	"	"	"	24+, 30-	24+, 30-	"	"
P-Hydroxy-butyl-benzoate	2±, 3-	3+, 4-	20+, 24-	33+	10+, 12-	20+, 24-	"	"	3+, 5-	10+, 14-	"	"
Salicylic acid	3+, 4-	4±, 5-	24+, 30-	"	12+, 15-	24+, 33-	"	"	5+, 7-	14+, 20-	"	"
Boric acid	33+	33+	33+	"	33+	33+	"	"	33+	33+	"	"
Control	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"

Numeral signifies the period of exposure (time in days).

ルエステル, サルチル酸及び硼酸とどのように異なるかをみるため, 次の如き実験を行つた。まず 30°C, 24時間培養を連続3日間繰り返して得た被検菌培養液を 0.2 cc 宛上記ニトロフラン類を含めて5種の濃度を異にする防腐剤液 10cc に加え, 恒温 20°C に作用させ, 一定時間毎に後培養を行つた。後培養は寒天平板培養法を使用し, 集落数より生菌数を算出した。

Bacillus subtilis 3.1×10^8 , *Bacillus mesentericus* 3.3×10^8 *Escherichia coli* 4.0×10^8 *Proteus vulgaris* 4.1×10^8 , *Pseudomonas fluorescens* 4.2×10^8 (耐性株), 5.1×10^8 (感受性菌)

之等5被検菌に対し各防腐剤の濃度を 0.01% より 0.0005% まで変えて, 菌の死滅速度に及ぼす防腐剤の影響を調べた結果は第3表より第5表までの如くであつた。第3表は *Bacillus subtilis*, 第4表は *Escherichia coli*, 第5表は *Pseudomonas fluorescens* の死滅曲線であり, *Bacillus mesentericus* は *Bacillus subtilis* と, *Proteus vulgaris* は *Escherichia coli* とほぼ同じ傾向を示した。なお各防腐剤共その濃度が 0.0005% に達する時には被検菌の死滅速度には殆ど影響を与えなかつたので, その結果は表より省略した。この表の結果よりして次のことが判る。即ちニトロフラン類は 0.01% 及び 0.002% に於て *Bacillus Subtilis* 及び *Escherichia coli* の死滅速度を著しく促進せしめるが, *Pseudomonas fluorescens* に対するその促進効果は微弱である。菌の死滅速度に対するニトロフラン類の促進効果はパラオキシ安息香酸ブチルエステル, サルチル酸及び硼酸と異り, 濃度によって著しく変化せず, 0.002% の濃度に於てもその効果は 0.01% の場合よりも僅かに劣るのみである。

考 察

実験結果を通観すると同種

Fig. 1. Effect of 5-nitrofurfural semicarbazone and salicylic acid on the bacterial count, N.

F, 5-nitrofurfural semicarbazone; S, salicylic acid; C, control.

Table 3, Effect of various nitrofuran compounds on the death rate of *Bacillus subtilis*

preservative	Concentra- tion of Pr- servative%	Time elapsed									
		0 hour	2 hours	6 hours	1 day	3 days	5 days	10 days	15 days	20 days	31 days
5-Nitro-2-furfural Semicarbazone	0.01	3.1×10^8	1.8×10^8	2.6×10^7	3.4×10^4	5.8×10^2	±	—	—	—	—
	0.002	"	2.2×10^8	3.6×10^7	5.8×10^4	1.1×10^3	1.6×10^2	—	—	—	—
	0.001	"	2.8×10^8	6.1×10^7	2.4×10^6	4.8×10^4	4.2×10^4	2.1×10^3	+	—	—
	0.0005	"	3.0×10^8	2.6×10^8	4.8×10^7	3.2×10^6	4.8×10^6	5.8×10^4	3.8×10^2	+	+
5-Nitro-2-furfuryl acryl amide	0.01	"	2.2×10^7	3.6×10^6	1.4×10^4	±	—	—	—	—	—
	0.002	"	2.8×10^7	3.8×10^6	3.2×10^4	1.9×10^2	±	—	—	—	—
	0.001	"	2.2×10^8	2.6×10^7	1.6×10^6	3.8×10^4	2.2×10^3	—	—	—	—
	0.0005	"	3.0×10^8	2.1×10^8	4.4×10^7	2.8×10^6	2.6×10^6	3.8×10^4	2.6×10^4	—	—
5-Nitro-2-furfuryli dine aminoguanidi- ne HCl	0.01	"	1.2×10^8	1.4×10^7	2.4×10^4	9.6×10^2	1.5×10^2	—	—	—	—
	0.002	"	1.9×10^8	2.2×10^7	4.4×10^4	1.6×10^3	2.8×10^2	—	—	—	—
	0.001	"	2.4×10^8	5.8×10^7	2.6×10^6	4.9×10^4	4.5×10^4	2.3×10^3	1.3×10^2	—	—
	0.0005	"	3.0×10^8	2.6×10^8	4.4×10^7	3.4×10^6	5.0×10^6	6.1×10^4	3.6×10^4	+	+
Bis-5-nitro-furfury- lidine acetoneguan- ylhydrazone	0.01	"	2.1×10^7	3.4×10^6	1.8×10^4	2.8×10^2	—	—	—	—	—
	0.002	"	2.7×10^7	3.8×10^6	3.8×10^4	1.3×10^3	2.2×10^2	—	—	—	—
	0.001	"	2.1×10^8	3.2×10^7	1.8×10^6	4.5×10^4	3.5×10^3	1.6×10^3	+	—	—
	0.0005	"	3.0×10^8	2.1×10^8	4.6×10^7	3.2×10^6	3.2×10^6	5.2×10^5	3.1×10^4	+	+
P-Hydroxy butylbe- nzoate	0.01	"	3.8×10^6	2.2×10^6	4.8×10^5	4.6×10^4	3.3×10^4	1.8×10^4	2.2×10^3	+	+
	0.002	"	2.7×10^7	2.0×10^7	2.1×10^7	3.6×10^6	6.8×10^5	5.2×10^5	4.3×10^4	+	+
	0.001	"	2.8×10^8	2.8×10^8	4.6×10^7	2.8×10^7	2.6×10^6	5.8×10^5	3.8×10^5	2.3×10^4	+
Salicylic acid	0.01	"	4.6×10^6	4.6×10^6	1.5×10^6	6.8×10^4	4.4×10^4	2.3×10^4	2.3×10^3	+	+
	0.002	"	7.6×10^7	4.1×10^7	3.2×10^7	5.4×10^6	7.2×10^5	5.8×10^5	5.5×10^4	+	+
	0.001	"	3.0×10^8	2.2×10^8	2.2×10^8	3.6×10^7	5.6×10^6	6.0×10^5	3.8×10^5	+	+
Boric acid	0.02	"	3.0×10^8	3.0×10^8	2.6×10^7	2.2×10^6	1.8×10^6	5.5×10^5	3.6×10^5	+	+
	0.01	"	3.1×10^8	3.0×10^8	2.2×10^8	3.6×10^7	5.6×10^6	5.8×10^5	3.8×10^5	+	+
	0.85	"	3.1×10^8	3.0×10^8	2.2×10^8	3.6×10^7	5.6×10^6	6.0×10^5	3.8×10^5	2.3×10^4	+

Table 4 Effect of various nitrofuran compounds on the death rate of *Escherichia coli*

Preservative	Concentra- tion of Pr- servative%	Time elapsed									
		0 hour	2 hours	6 hours	1 day	3 days	5 days	10 days	15 days	20 days	33 days
5-Nitro-2-furfural semicarbazone	0.01	4.0×10^8	3.8×10^7	2.8×10^7	3.2×10^3	5.1×10^3	4.8×10^2	±	—	—	—
	0.002	"	4.1×10^7	3.3×10^7	4.3×10^3	5.5×10^3	6.6×10^2	2.1×10^2	—	—	—
	0.001	"	3.7×10^8	3.0×10^8	4.1×10^6	5.6×10^5	7.3×10^4	3.3×10^4	6.8×10^3	1.8×10^2	±
	0.0005	"	3.8×10^8	3.8×10^8	6.8×10^7	6.4×10^5	5.3×10^5	3.9×10^5	4.7×10^4	3.2×10^2	+
5-Nitro-2-furfuryl acryl amide	0.01	"	3.7×10^6	2.3×10^6	3.3×10^4	2.6×10^2	+	—	—	—	—
	0.002	"	4.0×10^6	2.6×10^6	6.6×10^4	1.2×10^2	1.4×10^2	—	—	—	—
	0.001	"	4.8×10^7	3.0×10^7	3.2×10^6	3.1×10^5	4.1×10^4	3.7×10^3	3.2×10^3	—	—
	0.0005	"	3.6×10^8	3.6×10^8	4.8×10^7	6.2×10^6	4.8×10^4	4.1×10^5	4.3×10^4	—	—
5-Nitro-2-furfuryli dineaminoguanidine HCl	0.01	"	3.7×10^7	2.6×10^7	2.8×10^5	5.3×10^5	6.3×10^2	+	—	—	—
	0.002	"	4.1×10^6	3.2×10^7	4.2×10^5	5.8×10^3	1.1×10^3	3.1×10^2	—	—	—
	0.001	"	3.3×10^8	2.8×10^8	4.3×10^6	5.8×10^5	4.5×10^5	4.6×10^4	8.1×10^3	3.8×10^2	±
	0.0005	"	3.8×10^8	3.8×10^8	6.8×10^7	6.5×10^6	5.1×10^5	4.0×10^5	4.3×10^4	4.1×10^2	+
Bis-5-nitrofurfuryli- dine acetoneguanyl hydrazone	0.01	"	3.6×10^6	2.4×10^5	3.4×10^4	2.2×10^3	2.8×10^2	—	—	—	—
	0.002	"	3.8×10^6	3.4×10^6	4.0×10^4	4.3×10^3	4.1×10^2	—	—	—	—
	0.001	"	5.1×10^7	4.3×10^7	3.4×10^6	3.0×10^5	4.8×10^4	4.2×10^3	4.5×10^3	—	—
	0.0005	"	3.6×10^8	3.5×10^8	5.5×10^7	6.6×10^6	4.9×10^5	4.3×10^5	4.7×10^4	1.6×10^2	—
P-hydroxy butylbe- nzoate	0.01	"	3.0×10^6	2.0×10^6	2.3×10^4	1.4×10^2	—	—	—	—	—
	0.002	"	4.2×10^7	2.8×10^7	4.7×10^6	7.8×10^5	2.3×10^5	1.1×10^5	4.2×10^4	2.8×10^3	+
	0.001	"	4.0×10^8	3.8×10^8	6.8×10^7	6.5×10^6	5.2×10^5	4.3×10^5	4.7×10^4	3.6×10^3	+
Salicylic acid	0.01	"	3.4×10^6	2.6×10^6	3.2×10^4	2.0×10^2	+	—	—	—	—
	0.002	"	3.5×10^8	3.2×10^8	5.7×10^7	6.5×10^6	5.1×10^5	4.3×10^5	4.7×10^4	3.6×10^3	+
	0.001	"	4.0×10^8	3.8×10^8	6.8×10^7	6.6×10^6	5.2×10^5	4.3×10^5	4.7×10^4	3.6×10^3	+
Boric acid	0.02	"	4.0×10^8	4.0×10^8	6.5×10^7	6.3×10^6	5.2×10^5	4.3×10^5	4.7×10^4	3.6×10^3	+
	0.01	"	4.0×10^8	4.0×10^8	6.8×10^7	6.6×10^6	5.2×10^5	4.3×10^5	4.7×10^4	3.6×10^3	+
	0.85	"	$40. \times 10^8$	$40. \times 1.8$	6.8×10^7	6.6×10^6	5.2×10^5	4.3×10^5	4.7×10^4	3.6×10^3	+

Table 5(A) Effect of various nitrofuran compounds on the death rate of *Pseudomonas fluorescens* (resistant strain)

Preservative	Concentration of Preservative%	Time elapsed											
		0 hour	2 hours	6 hours	1 day	3 days	5 days	10 days	15 days	20 days	33 days	40 days	
5-Nitro-2-furfural semicarbazone	0.01	4.2×10^8	2.6×10^8	4.4×10^7	4.2×10^6	3.1×10^5	2.8×10^5	5.6×10^4	2.5×10^4	1.8×10^3	1.6×10^2	±	
	0.002	"	3.7×10^8	4.6×10^7	6.6×10^6	4.4×10^5	3.6×10^5	6.3×10^4	3.8×10^4	2.6×10^3	2.2×10^2	+	
	0.001	"	4.0×10^8	2.8×10^8	5.2×10^7	5.4×10^6	6.8×10^5	3.1×10^5	8.7×10^4	3.3×10^4	3.2×10^3	+	
	0.0005	"	4.2×10^8	4.0×10^8	2.9×10^8	2.8×10^7	3.0×10^6	6.6×10^5	4.0×10^5	4.1×10^4	3.6×10^3	+	
5-Nitro-2-furfuryl acryl amide	0.01	"	7.8×10^7	9.4×10^5	6.8×10^5	1.3×10^5	9.5×10^4	3.4×10^4	7.6×10^3	3.4×10^2	±	—	
	0.002	"	3.6×10^8	3.4×10^7	3.7×10^6	3.1×10^5	2.0×10^5	5.7×10^4	2.0×10^4	3.7×10^2	1.8×10^3	+	
	0.001	"	3.8×10^8	8.3×10^7	3.1×10^7	3.6×10^6	6.8×10^5	2.2×10^5	7.6×10^4	2.3×10^3	2.6×10^3	+	
	0.0005	"	3.8×10^8	3.8×10^8	3.0×10^8	3.8×10^7	2.6×10^6	6.5×10^5	3.4×10^5	3.5×10^4	3.2×10^3	+	
5-Nitro-2-furfuryl-idine aminoguanidine HCl	0.01	"	2.2×10^8	3.4×10^7	4.3×10^6	3.8×10^5	2.9×10^5	6.1×10^4	4.0×10^3	2.8×10^3	2.1×10^2	+	
	0.002	"	3.6×10^8	4.8×10^7	6.8×10^6	4.8×10^5	3.8×10^5	6.8×10^4	5.2×10^4	3.0×10^4	2.8×10^2	+	
	0.001	"	3.9×10^8	2.4×10^8	5.0×10^7	5.6×10^6	7.2×10^5	4.3×10^5	1.1×10^5	3.9×10^4	3.6×10^3	+	
	0.0005	"	4.0×10^8	4.0×10^8	3.6×10^8	2.8×10^7	3.2×10^6	6.6×10^5	4.1×10^5	4.2×10^4	3.8×10^3	+	
Bis-5-nitrofurfuryl-idine acetoneguanyl hydrazone	0.01	"	2.7×10^7	7.3×10^6	6.2×10^5	2.6×10^5	1.3×10^5	4.3×10^4	2.2×10^4	2.1×10^3	1.1×10^2	—	
	0.002	"	3.4×10^7	3.1×10^7	3.9×10^6	3.3×10^5	3.1×10^5	6.0×10^4	4.0×10^4	2.8×10^3	2.4×10^2	+	
	0.001	"	3.6×10^8	8.1×10^7	2.1×10^7	3.9×10^6	7.0×10^6	2.8×10^5	7.8×10^4	3.8×10^4	2.8×10^3	+	
	0.0005	"	3.8×10^8	3.8×10^8	3.0×10^8	2.8×10^8	3.0×10^6	6.6×10^5	4.1×10^5	4.1×10^4	3.8×10^3	+	
P-Hydroxy butylbenzoate	0.01	"	2.6×10^6	2.0×10^6	3.9×10^4	6.3×10^2	—	—	—	—	—	—	
	0.002	"	4.6×10^7	3.1×10^7	8.8×10^6	4.8×10^6	1.2×10^6	5.6×10^5	1.6×10^5	3.6×10^4	3.2×10^2	+	
	0.001	"	3.8×10^8	3.8×10^8	3.1×10^8	2.8×10^7	3.3×10^6	6.6×10^5	3.9×10^5	4.2×10^4	3.8×10^3	+	
Salicylic acid	0.01	"	2.8×10^5	2.7×10^6	5.8×10^4	1.8×10^3	2.8×10^2	—	—	—	—	—	
	0.002	"	6.8×10^7	4.8×10^7	2.2×10^7	6.2×10^6	2.5×10^5	6.0×10^5	2.6×10^5	4.0×10^4	3.5×10^3	+	
	0.001	"	4.0×10^8	3.8×10^8	3.1×10^8	2.8×10^7	3.3×10^6	6.6×10^5	4.0×10^5	4.2×10^4	3.8×10^3	+	
Boric acid	0.02	"	4.1×10^8	3.9×10^8	3.0×10^8	2.7×10^7	3.2×10^6	6.6×10^5	3.8×10^5	3.8×10^4	3.8×10^3	+	
	0.01	"	4.2×10^8	4.2×10^8	3.1×10^8	2.8×10^7	3.3×10^6	6.6×10^5	4.1×10^5	4.2×10^4	3.8×10^3	+	
control	NaCl 0.35	"	4.2×10^8	4.2×10^8	3.1×10^8	2.8×10^7	3.3×10^6	6.6×10^5	4.1×10^5	4.2×10^4	3.8×10^4	+	

の細菌に対して供試防腐剤の同じ濃度に於ての殺菌力はニトロフラン類に属する4種のものについては、ZF及びPFがF及びGFに比して稍々優るものがある大体に於て同様な成績を示し、またサルチル酸とパラオキシ安息香酸ブチルエステルとは亦互に殆ど同等の殺菌力を示している。よつて比較の便宜上ニトロフラン類についてはFをとり、またサルチル酸とパラオキシ安息香酸ブチルエステルについては前者を選び、この両者の0.01、0.002及び0.001%の濃度並にFについては更に0.0005%を加え、これらの濃度に於ての両防腐剤の*Bacillus subtilis*, *Escherichia coli* 及び*Pseudomonas fluorescens* に対しての殺菌力(菌類の時間的減力)を比較図示すると第1図の如くである。これら並に第2~5表に示された成績により次の如く考察し得る。

(1) 濃度低下と殺菌力減少との関係 供試防腐剤の殺菌力は濃度の低下と共に減少し且つその濃度低下による殺菌力の減少度は濃度により変化し又その変化の様子はニトロフラン類とサルチル酸或はパラオキシ安息香酸ブチルエステルとにより著しく異なるものがある。

濃度と殺菌力との関係を見るため細菌数 N の減少の時間的割合を u とし、第1図よりを概算しこれと濃度 x との関係を図示すれば第2図の如くである。但し u は間時の経過に伴い減少するものであるから、第2図に於ては $N=10^7$ 及び 10^6 に於ての u をとりこれと濃度との関係を示す(0.01~0.002%の間では実験値が無い推定曲線を描いた。)

Fig 2. Relation of death rate of bacteria to the concentration of preservatives.

F-S, 5-nitro-2-furfural semicarbazone on *Bac. subtilis*

F-C, 5-nitro-2-furfural semicarbazone on *Es. coli*

F-P, 5-nitro-2-furfural semicarbazone on *Ps. fluorescens*

S-S, salicylic acid on *Bac. subtilis*

S-C, salicylic acid on *Es. coli*

S-P, salicylic acid on *Ps. fluorescens*

度に於ては *Escherichia coli* 及び *Pseudomonas fluorescens* に対しては顕著なる殺菌力をもち、*Escherichia coli* に対しては F に優る成績を示す。併し濃度の低下による殺菌力の減退著しく、0.002%に於ては殺菌力は殆どなくなる。*Bacillus subtilis* に対しては 0.01% 濃度に於てはその初期殺菌力は顕著なものがあるが時間経過による殺菌力の減退が著しく、従つてこの濃度に於てもサルチル酸は *Bacillus subtilis* に対しては防腐剤としての殺菌性を期待し得ない。

この図によれば F の殺菌力はその濃度 0.01~0.002%の間に於ては殆ど変化なく、0.002%以下に於ては殺菌力は顕著に低下するものようである。これに反してサルチル酸に於ては濃度 0.01% と 0.002% との間に於て殺菌力の低下率の大なるものがあり、0.002~0.001%の間に於てはその低下率は小である。

(2) 細菌の種類による殺菌力の差異 F, ZF 及びサルチル酸につき、それぞれの 0.01 及び 0.02 の濃度に於ての *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli* 及び *Pseudomonas fluorescens* に対する殺菌力を比較すれば第3図の如くである。又第2図によつても細菌の種類の相異による殺菌力の差異を比較することができる。これらによつて見ると F の殺菌力は *Bacillus subtilis* に対して最も強く、*Escherichia coli* に対してもこれについて充分なる殺菌性をなし、濃度 0.02~0.002%に於てはこれら兩種の細菌に対して顕著な殺菌作用をもつ。0.002% 以下に於ては濃度低下による殺菌力の減少が著しく、0.001% は *Bacillus subtilis* に対しての最低有効濃度と見るべきである。*Pseudomonas fluorescens* に対しては F は殺菌力弱く、その 0.02~0.01% という濃度に於ても防腐剤としての殺菌力を期待し得ない。サルチル酸はその濃

Fig 3. Effect of various preservatives on the decrease rate of bacteria.

(3) ニトロフラン類の適正使用について ニトロフラン類は濃度 0.002% 以上に於ては濃度による殺菌力の変化が極めて小さく、この濃度範囲内に於ては濃度の変化に係らず *Bacillus subtilis* 及び *Escherichia coli* に対して有効な防腐剤として作用することを特徴とするものであるが、濃度低下による殺菌力の減退は 0.002% 以下に於ては顕著であり、0.001% は *Bacillus subtilis* に対しての最低有効濃度とみるべく、しかもこの濃度に於ては濃度低下による殺菌力の減少度は著しいものがあるから、この種の防腐剤を実用するに当つてはこのことを特に注意する必要がある。*Escherichia* に対しての最低有効濃度としては *Bacillus subtilis* に対するものより少々高きものをとるべきであろう。又ニトロフラン類に食品腐敗の有力な一因をなす *Pseudomonas fluorescens* に対しては何れの濃度に於てもその殺菌力が甚だ弱く防腐剤としての殺菌力を持たないことも亦この種の防腐剤を使用するに当つて注意を要する所である。本研究について有益な御助言を与えられた源生所長に感謝の意を表す。猶図表の作製出の他要項に就いて助力された山田金次郎技官に深謝す。

文 献

- 1) DODD, M.C. and STILLMAN, W.B. *J. Pharm. & Exper Therap.*, 82 (1944).
- 2) 藤野・中田・西野・南部: 大阪医学雑誌, 4 (1950).
- 3) 照井・芝: 生産と技術, 2, 6 (1950).
- 4) 照井・芝: 生産と技術, 3, 1 (1950).
- 5) 相磯・柳沢: 千葉大学腐敗研究所報告, 3 (1950).
- 6) 鉄本・山田: 日水学誌, 15, 2 (1949).
- 7) 鉄本・山田: 日水学誌, 15, 11 (1950).