

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-1030

(P2017-1030A)

(43) 公開日 平成29年1月5日(2017.1.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
BO1J 20/12 (2006.01)	BO1J 20/12 A	4G066
CO1B 33/40 (2006.01)	CO1B 33/40	4G073

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2016-119157 (P2016-119157)	(71) 出願人	000193601 水澤化学工業株式会社 東京都中央区日本橋本町一丁目5番9号
(22) 出願日	平成28年6月15日 (2016. 6. 15)	(74) 代理人	100075177 弁理士 小野 尚純
(31) 優先権主張番号	特願2015-120152 (P2015-120152)	(74) 代理人	100113217 弁理士 奥貫 佐知子
(32) 優先日	平成27年6月15日 (2015. 6. 15)	(74) 代理人	100186897 弁理士 平川 さやか
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	塚原 大補 東京都中央区日本橋本町1丁目5番9号 水澤化学工業株式会社内
		Fターム(参考)	4G066 AA63B BA20 BA26 BA32 BA36 CA27 CA56 DA07
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 プリン体用吸着剤

(57) 【要約】

【課題】 プリン体に対する選択吸着性が高く、アルミニウムの溶出を生じることがないプリン体用吸着剤を提供する。

【解決手段】 スチブンサイトをプリン体用吸着剤として使用する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

スチブンサイトからなるプリン体用吸着剤。

【請求項 2】

プリン体がキサンチン化合物である請求項 1 に記載の吸着剤。

【請求項 3】

キサンチン化合物がカフェインである請求項 2 に記載の吸着剤。

【請求項 4】

プリン体がプリン塩基を構成成分に含む化合物である請求項 1 に記載の吸着剤。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】**【0001】**

本発明は、カフェインに代表されるキサンチン化合物やプリン塩基（アデニン、グアニン）を構成成分に含む化合物等のプリン体を吸着し得るプリン体用吸着剤に関する。

【背景技術】**【0002】**

現在、健康志向などの観点から、カフェインレス飲料が市販されている。このカフェインレス飲料は、お茶やコーヒーなどからカフェインを除いた飲料である。また、ビール等のアルコール飲料は、痛風等の原因となるプリン体を含んでいるため、このプリン体の含有量が低減されたアルコール飲料も販売されている。

20

【0003】

ところで、カフェインやプリン塩基は、何れもプリン骨格を有する化合物（総称して、プリン体）であり、これらを飲料から除去するための吸着剤として、酸性白土や活性白土（酸性白土の酸処理物）などのモンモリロナイトを主成分とする粘土、ゼオライトなどが知られている（特許文献 1～3）。

【0004】

しかしながら、ゼオライトは、プリン体に対する選択性が乏しく、飲料中に含まれる有効成分まで吸着してしまうため、工業的には使用されていない。

また、モンモリロナイトは、プリン体に対する選択吸着性は高く、しかも粘土鉱物であり、安価であるという利点を有しているものの、アルミニウムが飲料中に溶出してしまうという欠点がある。その溶出量はそれほど多くはないが、アルミニウムは飲料の風味を損なうことが知られており、したがって、アルミニウムの溶出を抑制することが求められている。

30

【0005】

さらに、モンモリロナイトは、濾過性が低いという点でも改善が求められている。即ち、モンモリロナイトは、水中で、一部がコロイド分散してしまい、濾過時にフィルターの目詰りが生じてしまう。これを回避するために、濾過を行わず、遠心分離を行うと、有効成分のロスも生じてしまうし、処理コストも高くなってしまう。

【先行技術文献】**【特許文献】**

40

【0006】

【特許文献 1】特開平 6 - 1 4 2 4 0 5 号

【特許文献 2】特開 2 0 1 4 - 2 1 2 7 4 2 号

【特許文献 3】特開 2 0 1 2 - 1 2 5 2 0 5 号

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0007】**

従って、本発明の目的は、プリン体に対する選択吸着性が高く、アルミニウムの溶出を生じることがないプリン体用吸着剤を提供することにある。

本発明の他の目的は、濾過性が向上したプリン体用吸着剤を提供することにある。

50

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明によれば、スチブサイトからなるプリン体用吸着剤が提供される。

本発明の吸着剤は、プリン体の中でもキサンチン化合物及び/又はプリン塩基を構成成分に含む化合物の吸着除去に適しており、特に、カフェインの吸着除去に好適に利用される。

【発明の効果】

【0009】

本発明において、吸着剤として使用されるスチブサイトは、三八面型スメクタイトであり、基本骨格がSi、Mgにより形成されており、Alを含有していない。従って、本発明の吸着剤では、Al溶出の問題を生じることはない。

10

また、このスチブサイトは、プリン体に対する選択吸着性が高い。例えば、後述する実施例に示されているように、プリン体の代表例であるカフェインに対する吸着能がモンモリロナイトと同程度に高い。

さらに、スチブサイトは、濾過性もモンモリロナイトよりも高く、特にNa含量が少なく抑制されているものでは、その濾過性を示すダルシー係数はモンモリロナイトの約2.5倍以上である。

【0010】

本発明のプリン体用吸着剤は、カフェインなどのプリン体に対する選択吸着性が高く、したがって、お茶やコーヒーなどの飲料からカフェインを除去してのカフェインレス飲料の製造に好適に適用され、さらに、例えば、ビールなどのアルコール飲料からのプリン体除去にも適用することができる。また、各種調味料やサプリメントなどを含めた食品の製造工程中の固液分離（濾過）においてプリン体を除去したい場合にも適用することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】スチブサイト（実施例1）およびモンモリロナイト（比較例1）の面指数（06）に由来するX線回折チャート。

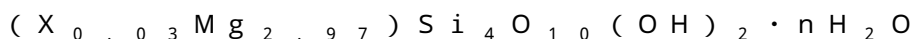
【発明を実施するための形態】

【0012】

30

<スチブサイト>

本発明において、吸着剤として用いるスチブサイトは、理想的には、下記式：



式中、Xは、Fe、Mn等の2価金属元素であり、

nは、正の整数である、

で表される化学組成を有している三八面体型スメクタイト系粘土であり、主骨格がSi-Mg系であり、Alを含んでいない点で、酸性白土等のモンモリロナイトと異なっている。即ち、モンモリロナイトは、二八面体型スメクタイト粘土鉱物であり、主骨格がSi-Al系である。さらに、モンモリロナイトは、X線回折測定において、面指数（06）に由来する回折ピークを $2\theta = 6.2$ 度（ $d = 1.49 \sim 1.50$ ）付近に有しているが、スチブサイトは、この領域には回折ピークを有しておらず、 $2\theta = 6.0 \sim 6.1$ 度（ $d = 1.52 \sim 1.54$ ）の領域に面指数（06）に由来する回折ピークを有している。

40

【0013】

このようなスチブサイトは、カフェイン等のプリン体に対して酸性白土等のモンモリロナイトと同等の選択的吸着性を示す。即ち、スチブサイトは、モンモリロナイトと同様、固体酸としての特性を示すため、塩基性のプリン体に対して優れた選択的吸着性を示すものと思われる。

例えば、ゼオライトも固体酸としての特性を示すが、ゼオライトは、その特有の細孔構造が吸着に寄与するため、プリン体以外の種々の物質に対しても大きな吸着性を示し、プリン体に対する選択性が低くなってしまう。

50

【0014】

また、上記の化学組成等から理解されるように、構成元素としてAlを含んでおらず、Alを含んでいたとしても、不純物として微量のAlが混入する程度である。このため、酸性白土等のモンモリロナイトと異なり、Alの溶出という問題は有効に回避されている。

【0015】

スチブンスサイトの大きな利点は、濾過性が高いということである。例えば、後述する実施例に示されているように、水の濾過性を示すダルシー係数は、少なくとも酸性白土の約2.5倍である。なお、水の濾過性は、茶などの飲料の濾過性と相関関係にあり、即ち飲料全般に対する濾過性を示す。

酸性白土等のモンモリロナイトは、基本層の間にNa等のカチオンを含む大きな層間を有しているため、水に対して高い膨潤性を示し、膨潤による体積膨張によって水に対する濾過性が低いと考える。しかるに、スチブンスサイトは、このような大きな層間を有しておらず、水に対してモンモリロナイトのような膨潤性を示さず、この結果、水に対して高い濾過性を示す。

【0016】

また、本発明で用いるスチブンスサイトは、理想的には、前述した式で表される化学組成を有しているが、勿論、このような化学組成に限定されるものではなく、その特有の構造が保持されている限り（例えば、前述したX線回折ピークを示す限り）、多少の組成変動が生じていてもよく、さらに、Na等の金属元素やケロライト、長石等の不純物が混入しているものでもよく、この範囲内で天然或いは合成のスチブンスサイトを使用することができ、例えば特開昭63-190705号等に関示されている合成スチブンスサイトも使用することができる。市販品としては、例えば、水澤化学製イオナイト、セピオルサ製SEPIGEL NATURAL 200RF、セピオルサ製SEPIGEL SUPREME 200RF、セピオルサ製SEPIGEL ACTIVE 220RFなどを使用することができる。

但し、ケイ酸ソーダのような含ナトリウム化合物を反応剤として得られる合成スチブンスサイトのように、Na含量の多いものは、水に対する膨潤性が高まり、濾過性が損なわれるため、酸化物換算(Na₂O)でのNa含量が5質量%以下に抑制されているスチブンスサイトが好適に使用される。

【0017】

上記のようにNa含量が少ない範囲に抑制されているスチブンスサイトは、下記式(1)

$$I = D \times 1000 / CA \quad (1)$$

式中、Dは、水で測定したダルシー係数を示し、

CAは、試料粉末(無水)1gあたりのカフェイン吸着能(mg)を示す、で表される濾過・吸着バランス値Iが0.20以上と極めて高い。即ち、このバランス値Iが高いほど、濾過性とカフェインに対する吸着性の両方が優れている。例えば、酸性白土の如き、モンモリロナイトでは、このバランス値Iは0.04~0.09程度である。

【0018】

<プリン体>

本発明において、前述したスチブンスサイトはプリン体、即ち、プリン骨格を有する化合物に対して優れた選択吸着性を示す。

【0019】

プリン骨格は、下記式：

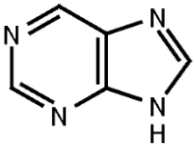
10

20

30

40

【化 1】

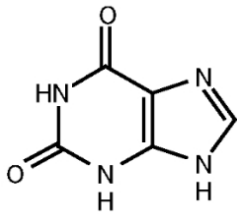


で表される。スチブサイトは、上記のようなプリン骨格を有する化合物、即ち、部分構造として当該骨格を有する化合物、及び、当該骨格の誘導體もしくは塩基から派生する化合物に対して優れた選択的吸着性を示す。

【0020】

プリン体の1つとしては、下記式：

【化 2】

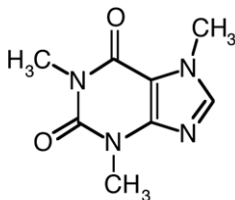


で表される塩基性化合物であるキサンチンの他、ヒポキサンチンを挙げるができる。これらは、プリン骨格を有するアルカロイドである。

【0021】

さらに、キサンチンから派生する化合物としては、下記式：

【化 3】



で表されるカフェインを挙げるができる。即ち、カフェインは、キサンチンの3つのNH基が全てメチル化されてNCH₃基となったものである。

また、カフェイン以外のキサンチンから派生する化合物としては、これに限定されるものではないが、テオフィリン、テオプロミン、パラキサンチンなどを挙げるができる。

上述のキサンチン、ヒポキサンチン、キサンチンから派生する化合物は、総じてキサンチン化合物と呼称される。スチブサイトは、カフェインに代表されるキサンチン化合物に対して優れた選択的吸着性を示す。

【0022】

また、プリン骨格を有する化合物として、プリン塩基を構成成分に含む化合物を挙げるができる。プリン塩基を構成成分に含む化合物としては、特に制限はないが、プリン塩基（アデニン、グアニン）自体や、核酸塩基、例えば、プリン塩基とリボースから構成されるプリンヌクレオシド（アデノシン、グアノシン）、さらにリン酸を構成成分に含むプリンヌクレオチドなどが挙げられる。プリン塩基を有する化合物としては、他にも、ニコチンアミドアデニンジヌクレオチド（NAD）、フラビンアデニンジヌクレオチド（FAD）、イノシン酸などを挙げるができる。本発明の吸着剤は、プリン塩基に対する選択的吸着性を示し、従って、プリン塩基を構成成分に含む化合物に対して優れた選択的吸着性を示す。後述する実施例に示されているように、本発明の吸着剤はグアニン、及び、グアニンにリボース環が - N₉ - グリコシド結合で構成されたヌクレオシドであるグ

10

20

30

40

50

アノシンに対して優れた選択的吸着性を示す。

【0023】

<用途>

本発明において吸着剤として使用するスチブンサイトは、プリン体に対する選択吸着性に優れているばかりか、A1の溶出もないため、お茶やコーヒーなどの飲料からカフェインを除去してカフェインレスとするために好適に使用され、また、ビール等のアルコール飲料からプリン体を除去するための吸着剤として使用される。

これら飲料からカフェイン等を除去するには、前述したスチブンサイトを、適度な平均粒径（例えば、10～100 μm 程度）の粉末状に粒度調整し、これを飲料と混合すればよい。

10

本発明のプリン体吸着剤は、上記飲料からのプリン体除去のほか、各種調味料やサプリメントなどを含めた食品の製造工程中の固液分離（濾過）においてプリン体を除去したい場合にも用いることができる。その場合は、前述したスチブンサイトを、用いられる工程に適する粒度に適宜調整を行ってから使用すればよい。

【0024】

カフェイン等を吸着したスチブンサイトは、濾過性に優れているため、それ自体公知の方法により濾過して容易に分離することができ、これは本発明の大きな利点である。即ち、遠心分離などにより分離することもできるが、かかる方法では、飲料中の有効成分も取り除かれてしまうが、濾過によれば、このような不都合も有効に回避することができる。

【実施例】

20

【0025】

本発明の優れた効果を、次の実験例により説明する。

【0026】

(1)メジアン径

体積基準でのメジアン径は、堀場製作所製のレーザー回折/散乱式粒子径分布測定装置LA 960を使用し、溶媒に水を用いて測定した。

【0027】

(2)BET比表面積

マイクロメリティクス社製Tristar 3000を用いて窒素吸着法により測定を行ない、BET法により算出した。

30

【0028】

(3)カフェイン吸着試験

本実施例におけるカフェイン吸着能は、0.2g/L濃度のカフェイン水溶液から、1gの試料（無水）が吸着できるカフェイン量とし、下記の方法により測定し、算出した。

まず、無水カフェイン（試薬特級、和光純薬工業（株）製）をイオン交換水に溶かし、0.2g/L濃度のカフェイン水溶液を得た。

この0.2g/L濃度のカフェイン水溶液30gを50ml容の遠沈管に秤取し、試験粉末0.1gを加えて振とう機（ヤマト科学（株）製SA300、振とうスピード5）により2.5時間振とうした。

40

次に遠心分離機（（株）クボタ製5200）により遠心加速度3000rpmで20分処理した液の上澄みをイオン交換水により10倍に希釈した液の273nm波長光の吸光度を分光光度計（日本分光（株）製V-630）により測定した。そして、カフェイン水溶液のカフェイン含有量と、273nm波長光の吸光度の関係を示す検量線を用いて試料液のカフェイン残存量を算出した。この値を、試料へのカフェイン添加量から差し引いた値をカフェイン吸着量とした。

【0029】

(4)水の濾過試験

ビーカーにイオン交換水を200ml入れ、そこへ110で1時間乾燥した試料粉末を5g投入し、攪拌機により5分間攪拌した。ステンレス製ブフナー漏斗（濾過面積38.5 cm^2 ）に濾紙（ADVANTEC製No.2）をセットし、真空ポンプのスイッチ

50

を入れた。試料分散液を漏斗に注ぎ入れ、吸引圧を20 cmHgに調整し、濾液の量が100 mlになったら、ストップウォッチをスタートした。濾過の間、吸引圧は20 cmHgに保った。濾液の量が150 mlになった時点でストップウォッチを止め、この時間を濾過時間とした。

濾過時間を測定後、濾液が濾過ケーキから落下する間隔が30秒を越えるまで濾過を継続した。落下間隔が30秒を越えたら、濾過ケーキの厚さを測定し、次式によりダルシー係数を算出した。

$$\text{ダルシー係数} = (\text{ケーキ厚 cm} \times \text{濾過液量 50 ml} \times \text{液粘度 } 0.89 \text{ mPa} \cdot \text{s}) \div (\text{濾過時間 sec} \times \text{濾過面積 cm}^2 \times (\text{吸引圧 cmHg} \div 76))$$

【0030】

10

(5) 飲料の濾過試験

上記の濾過試験を、イオン交換水に代えて緑茶(市販品)を用いて行った。なお、ダルシー係数の算出式における液粘度は0.89 mPa・sとした。

【0031】

(6) X線回折

(株)リガク製 RINT Ultima IV (X線 = CuK 線)にて測定した。

【0032】

(7) 濾過・吸着バランス値(I値)の算出

下記式(1)：

$$I = D \times 1000 / CA \quad (1)$$

20

式中、Dは、イオン交換水で測定したダルシー係数を示し、

CAは、試料粉末(無水)1gあたりのカフェイン吸着能(mg)を示す、より、濾過・吸着バランス値Iを計算した。

【0033】

(8) グアノシン吸着試験

本実施例におけるグアノシン吸着能は、0.2 g/L濃度のグアノシン水溶液から、1gの試料(無水)が吸着できるグアノシン量とし、下記の方法により測定し、算出した。

まず、グアノシン(Alfa Aesar製)をイオン交換水1Lに溶解し、0.2 g/L濃度のグアノシン水溶液を得た。

この0.2 g/L濃度のグアノシン水溶液35gを50ml容の遠沈管に秤取し、0.5g(対液1.4質量%)の試験粉末を加えて振とう機(ヤマト科学(株)製SA300、振とうスピード5)により5.5時間以上振とうした。

30

次に遠心分離機((株)クボタ製5200)により回転数3000rpmで30分処理し、液の上澄みをイオン交換水により10倍に希釈した液(試料液)の260nm波長の吸光度を分光光度計(日本分光(株)製V-630)により測定した。そして、あらかじめ作成したグアノシン濃度と260nm波長の吸光度の関係を示す検量線を用いて、試料液のグアノシン濃度を算出した。この値から試料単位量あたりのグアノシン吸着量を計算した。

【0034】

(9) グアニン吸着試験

40

本実施例におけるグアニン吸着能は、グアニン飽和水溶液に所定量の試験粉末を加えて処理したときの248nm波長の吸光度の減少程度を指標に評価した。

まず、グアニン(試薬特級、和光純薬工業(株)製)0.05gをイオン交換水1Lに添加し、室温下にて一晚攪拌した後に、濾紙(ADVANTEC製No.5C)で濾過し、未溶解のグアニンを除去したものをグアニン飽和水溶液として用いた。

このグアニン飽和水溶液100gに0.02g(対液0.02質量%)の試験粉末を加えてマグネチックスターラーを用いて3時間攪拌した。次に濾紙(ADVANTEC製No.5C)で濾過した液(試料液)の248nm波長の吸光度を分光光度計(日本分光(株)製V-630)により測定した。このとき、試験粉末の水溶性塩類等の影響を差し引くため、あらかじめグアニン未溶解のイオン交換水100gに0.02gの試験粉末を

50

加えて同様の操作をしたときの吸光度を試料液の吸光度から除し、吸光度を補正した。グアニン飽和水溶液の吸光度から試料液の吸光度を差し引いた値をグアニン吸着能とした。

【0035】

下記の実施例および比較例に示す試料の物性を表1に示す。

【0036】

(実施例1)

スペイン産天然スチブンサイト。

【0037】

(実施例2)

スチブンサイトを主成分とするセピオルサ製 SEPIGEL NATURAL 200 RF。 10

【0038】

(実施例3)

スチブンサイトを主成分とするセピオルサ製 SEPIGEL SUPREME 200 RF。

【0039】

(比較例1)

新潟県新発田市産の酸性白土。

【0040】

(比較例2)

山形県鶴岡市産の酸性白土。 20

【0041】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
メジアン径 (μm)		17	21	19	15	15
BET比表面積 (m^2/g)		243	242	247	99	86
カフェイン吸着能 (mg/g)		48.8	46.7	49.6	52.0	45.5
水の濾過 試験	濾過時間 (秒)	54	40	27	282	154
	ダルシー係数 $\times 1000$	12.2	16.5	24.4	2.3	4.3
	I値	0.25	0.35	0.49	0.04	0.09
飲料の濾 過試験	濾過時間 (秒)	53	48	20	508	668
	ダルシー係数 $\times 1000$	7.8	8.5	20.9	1.7	1.3

【0042】

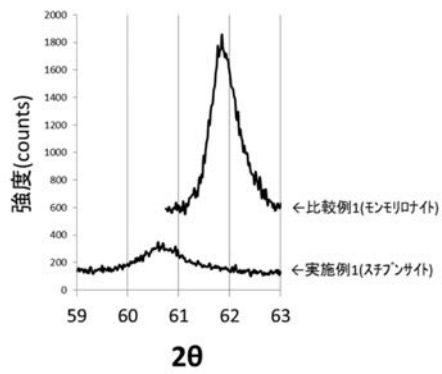
実施例および比較例に示す試料のグアニン吸着能及びグアニン吸着能を表2に示す。 40

【0043】

【表 2】

	実施例 1	実施例 3	比較例 2
グアノシン吸着能 (mg/g)	7.5	7.2	1.2
グアニン吸着能	0.02	0.04	0.06

【図 1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G073 BA57 BD21 CM20 GA03 GA11 GA12 GA19 GA40 UA06 UB40
UB60