

( 続紙 1 )

京都大学	博士 (工 学)	氏名	山本 研一朗
論文題目	モンモリロナイトへのカフェインの吸着機構についての研究		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、吸着剤を用いた清涼飲料水中からのカフェインの除去技術の構築を目的とし、吸着剤の対象物質として食品製造に適した不溶性鉱物であるモンモリロナイトを選定し、そのカフェイン吸着特性の把握、吸着サイトの推定、及び、吸着の駆動力の推定を試みるとともに、吸着サイトもしくは駆動力の増強を目的としたモンモリロナイトの物性調整を行ったものであって、6章からなっている。</p> <p>第1章では清涼飲料水中のカフェイン含有量やカフェインの摂取量に関する現状を報告し、カフェインによる健康リスク、カフェインの除去技術及び吸着剤としてのモンモリロナイトに関する基礎的知見の整理を行った</p> <p>第2章ではモンモリロナイトへのカフェインの吸着特性の把握及び吸着機構についての仮説提示を行った。カフェイン吸着試験によって作成した吸着等温線は Langmuir の吸着等温式でよく近似された (<math>R^2 = 0.985</math>、RMSE: 0.019)。最大吸着量 <math>Q_{Max}</math> は 0.40 mol/g、平衡定数 <math>K_{Lang}</math> は 2.06 L/mmol であった。また、カフェインと類似した構造を持つメチルキサンチンについても吸着試験を実施し、テオフィリン及びテオブロミンの吸着等温線はカフェインと同様に Langmuir の吸着等温式で近似できることを示した。さらに、カフェイン吸着後のモンモリロナイトの元素分析を行い、エッチング前後での元素組成の比較からカフェインの吸着がモンモリロナイトの粒子表面に生じた可能性を示した。吸着の駆動力についての仮説として(1)イオン交換反応、(2)粘土表面との相互作用、(3)層間イオンとの相互作用の3種類を提示し、特に第2章ではイオン交換反応による吸着についての検証を実施した。pH が異なる条件でカフェイン吸着試験を行ったところ、pH3 付近を境に吸着量が 1.3 倍程度異なることが示された。さらに、中性条件でのカフェイン吸着試験においてカフェイン吸着後の溶液中のイオン量の分析を行い、溶出されたイオンの総量がカフェインの吸着量に依らず一定であり十分に少ないことを示した。以上の結果から、中性条件における溶液中からのカフェインの吸着では、層間イオンとのイオン交換はほとんど生じないことが示された。</p> <p>第3章では、モンモリロナイトの物性調整によるカフェイン吸着量の向上を期待し、モンモリロナイトを焼成処理に供した。焼成処理によって変化するカフェインの吸着量及び物性の評価を行い、これらの関係性について検討を行った。300~400°Cでの焼成処理によってカフェインの吸着量は減少傾向を示し、600°Cで焼成処理を行ったモンモリロナイトは100°Cで焼成を行ったモンモリロナイトに対して20%程度の吸着量となった。焼成処理を行ったモンモリロナイトの物性分析では、層間距離、親水性、交換性イオン量及び CEC の減少傾向が示された。これらの因子についてそれぞれの相関性を検討し、特に <math>Q_{Max}</math> と親水性及び CEC で高い正相関が示された。一方、<math>K_{Lang}</math> と親水性は高い負相関を示した。焼成によってモンモリロナイトの吸着水及び構造水が脱水し、</p>			

懸濁時の水分子の吸着が起り難くなることにより親水性が減少したと考えられた。より高い温度条件での焼成処理では層間の固定化も起こったと考えられ、CECの減少はこれによるものと考えられた。吸着水の減少が  $Q_{Max}$  と関連したことから、カフェインの吸着に吸着水が関与することが示された。また一方で、低い親水性はモンモリロナイトと吸着水との相互作用が弱い状態を示しており、比較してカフェインとの相互作用が強くなったことで  $K_{Lang}$  が大きい結果となったと考えられた。

第4章では、モンモリロナイトの層間イオンを調整することによるカフェインの吸着量の向上を期待し、層間イオンのイオン置換処理を検討した。21種類の陽イオンを対象としてイオン置換処理を行い、層間イオンの含有量及びXRDの分析も行った。カフェインの吸着特性においては、どの層間イオンを持つモンモリロナイトもLangmuirの吸着等温式に良く近似され、特に  $Q_{Max}$  に関してはNa-モンモリロナイトで最大(0.62 mmol/g)、Cs-モンモリロナイトで最小(0.37 mmol/g)であった。しかしアルカリ金属及び  $NH_4$ -モンモリロナイト以外では多くのモンモリロナイトで処理前と同等だったことから、モンモリロナイトへのカフェインの吸着サイトが構造自体に存在すると考えられた。アルカリ金属及びアルカリ土類金属を対象とし、 $K_{Lang}$  と層間イオンの分極能及び親水性との相関を検討したところ、層間イオンの分極能及び親水性が高いモンモリロナイトでは  $K_{Lang}$  が低い傾向が示された。これらの結果から、LiやNaに代表される分極能及び親水性が高い層間イオンを持つモンモリロナイトは層間に水分子が多く且つ強く吸着しているため、膨潤して層間表面が露出されやすくなり、吸着サイトへのカフェインの接触頻度が向上すると考えられた。しかし一方で、水分子との相互作用が強いために吸着水とカフェインとの交換が起り難くなったと考えられた。

第5章では、カフェインが吸着したモンモリロナイトの表面観察を行い、カフェインの吸着サイトについて考察を行った。XRD、SPM、及び、DRIFTS(diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy)を用いて分析を行い、DRIFTSでの分析においては表面官能基の量的変化についても検討した。XRDの測定結果からは、カフェインの吸着量の変化に対して層間隔が変化することが示された。また、層間隔を示すピーク強度はカフェインの吸着によってブロード化しており、カフェインの吸着は層間にも生じるものの、一部の層間のみに限定的で積層不整となったと考えられた。SPMの表面観察結果においては、カフェインを吸着したモンモリロナイトの表面に特異的な凸状表面が観察された。DRIFTSの測定結果では、カフェインが吸着したモンモリロナイトでシロキサン  $Si-O$  の伸縮結合及び  $Si-OH$  の  $OH$  結合に由来するピークが減衰したことが示され、これらの官能基がカフェインの吸着サイトとして関与したことが示された。 $Si-OH$  やシロキサンの  $O$  原子が電子受容体として働き、カフェイン分子内の電子局在による  $N$  原子の  $\delta+$  とが電氣的相互作用を持つことで吸着が生じると考えられた。第3章及び第4章の検討結果と合わせると、これらの吸着サイトに吸着した水分子が、溶液中のカフェインと交換されることで吸着が起っていると考えられた。

第6章は結論であり、本論文で得られた成果について要約し、今後の課題を示している。

氏名

山本 研一朗

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、主に実験的手法を用いてカフェインがモンモリロナイトに吸着する機構の検討を行ったものであり、モンモリロナイトの吸着剤としての特性を詳細に理解することで、今後の食品・飲料に限らない幅広い産業での活用の可能性について検討したものである。得られた主な成果は以下のとおりである。

- 1) モンモリロナイトへのカフェインの吸着は、Langmuir 型の単分子層吸着であること、この傾向はカフェインと同様の構造を有する化合物であるテオブロミン及びテオフィリンにおいても同様であり、これらの化合物に共通する構造部分が吸着に寄与すること、さらに、どの化合物においても酸性領域ではイオン交換的に吸着が生じ、中性領域ではイオン交換とは異なる機作で吸着が生じている可能性を示した。
- 2) 元素組成を変化させずに、構造、親水性及び CEC などの物性を変化させ、カフェインの吸着特性の変化との相関性を解析した結果、モンモリロナイトにおけるカフェインの最大吸着量  $Q_{\text{Max}}$  と良好な正相関を持つのは、モンモリロナイトの親水性及び CEC であること、モンモリロナイトとカフェインとの相互作用を示す平衡定数  $K_{\text{Lang}}$  は親水性と良好な負相関を持つこと、モンモリロナイトの層間イオンはカフェインの吸着箇所ではないと考えられたことなどから、カフェインの吸着にモンモリロナイトに吸着もしくは水和した水分子が関与している可能性を示した。
- 3) FT-IR スペクトル分析などの結果から、Si-OH やシロキサンなどのモンモリロナイトの表面構造がカフェインの吸着箇所として機能していることを示した。さらに Si-OH 及びシロキサンは水分子との相互作用を持ちやすい構造であり、カフェインの吸着箇所と水分子の吸着箇所が重なることから、カフェインの吸着はモンモリロナイト表面に吸着された水分子と交換して生じると考えられることを示した。

以上の結果は、吸着剤を用いた飲料水中からのカフェインの除去技術の構築が可能であることを示すものであり、近年、健康影響が懸念されているカフェインの摂取量コントロールに大きく貢献するものであって、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 29 年 8 月 25 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。