

(25) 凝集・泡沫分離法に適するタンパク質の懸濁粒子への吸着特性

Adsorption Behavior of Proteins on Suspended Particles, and
Suitable Protein for Coagulation and Foam Separation

鈴木祥広*, 丸山俊朗*

Yoshihiro SUZUKI, and Toshiroh MARUYAMA

ABSTRACT; Adsorption behaviors for suspended particles such as kaolin, iron oxide (Fe_2O_3) and graphite were examined for a several kinds of protein (casein, gelatin, hemoglobin, albumin). Using iron salt coagulant and each protein, coagulation and foam separation experiments were carried out on kaolin suspension.

Casein and gelatin showed a high adsorptive activity on kaolin and Fe_2O_3 . In contrast, the adsorptive activities of albumin on these particles were extremely low. Furthermore, the adsorbed amount of albumin on graphite as an index of the hydrophobicity evaluation was also little. As a result of suspension treatment by the coagulation and foam separation method, the turbidity removal rates of casein and gelatin were $98.6 \pm 0.3\%$ ($n=3$) and $99.5 \pm 0.3\%$ ($n=3$), respectively. In contrast, the removal rates of albumin and hemoglobin were less than 40%.

The high adsorptive activity of surface-active material on solids means that the potential of changing the hydrophilic interface of the solids to a hydrophobic interface is high. The hydrophobic solids are easily adsorbed on the bubble interface and are accumulated on the water surface. The characteristics of appropriate protein for the coagulation and foam separation method are the high adsorptive activity on solids and the high hydrophobicity. Casein has the high ability to make hydrophobic solids.

KEYWORDS; adsorption behavior, protein, casein, coagulation, foam separation, turbidity removal

1. はじめに

泡沫分離法は、気泡を利用した分離法の一つである。その原理は、回収・除去の対象となる物質を気泡に吸着、浮上させ、続いて、水面上に泡沫を生成させて、その泡沫を分離することによって、対象物質を回収・除去する方法である。しかし、天然水や下水・廃水に含まれる粘土粒子や有機懸濁物、あるいは植物プランクトンなどの懸濁物、およびそれらを鉄塩やアルミニウム塩で凝集処理した際に形成されるフロックの界面は、いずれも親水性であり、そのままでは気泡に吸着しない。したがって、懸濁物除去を目的とした汚濁水処理技術の一つとして、泡沫分離法を適用するためには、①懸濁物、あるいはそのフロック界面を疎水化し、気泡に吸着させる過程と、②水面上に集積してくる懸濁物・フロックを回収するため、水面上に安定な泡沫を生成させる過程の両方が不可欠である。一般に、目的とする物質を気泡に吸着させるために用いる薬剤を捕集剤、泡沫を生成させるために用いる薬剤を起泡剤と称している。捕集剤に必要とされる性質は、様々の懸濁粒子および凝集フロックへの吸着性が高く、かつ疎水性も

*宮崎大学工学部 (Faculty of Engineering, Miyazaki University)

高いことである。起泡剤は、泡沫生成能が高く、硬度や塩分の高い溶液中においてもその機能が失活しない物質が望ましい。

丸山らは、凝集剤とタンパク質の乳製カゼイン（以降、カゼインとする）を併用した凝集・泡沫分離法を開発し、粘土粒子^{1),2)}、淡水・海水植物プランクトン^{3)~5)}、および都市下水中のSS成分^{6)~8)}などの懸濁物を極めて効率よく回収・除去できることを報告してきた。これは、カゼインが捕集剤および起泡剤として適切に機能したことを示していると考えられる。タンパク質の中には、界面活性が高く、タンパク質溶液に気泡を供給すると水面上に泡沫を生成するものが存在することが古くから知られており⁹⁾、カゼインが起泡剤として働くことは容易に理解できる。しかし、疎水化するための捕集剤としてタンパク質を用いた事例は見あたらない。本法は、タンパク質（カゼイン）を捕集剤および起泡剤と兼ねて利用する点において、浮遊選鉱法に代表される界面活性剤やその他の助剤を多用した泡沫分離法^{10)~17)}とは、異なる特徴を有している。汚濁水処理を目的した泡沫分離法において、捕集剤としてのタンパク質の利用は、極めて有用であると考えられる。

タンパク質を捕集剤として効果的に利用するためには、タンパク質の懸濁物への吸着性を把握し、泡沫分離法に適したタンパク質を選定し、その機能を効率的に発揮させることが重要である。しかし、タンパク質の懸濁粒子への吸着性に関する知見は極めて乏しい。そこで、本研究では、カゼインをはじめとする界面活性を有する数種類のタンパク質について、粘土のカオリン粒子、酸化鉄粒子、およびグラファイト粒子に対する吸着性を検討した。また、カオリン懸濁液について、鉄塩凝集剤とそれぞれのタンパク質を用いた泡沫分離実験を行い、処理性の違いから泡沫分離法に利用できるタンパク質の吸着特性を明らかにすることを目的とした。

2. 材料と方法

2.1 材料

(1) タンパク質

カゼイン（乳製，化学用，和光純薬製），アルブミン（卵製，化学用，和光純薬製），ならびにヘモグロビン（牛血製，化学用，片山化学製）の標準溶液（10,000mg/ℓ）は、それぞれの試薬を0.01Nの水酸化ナトリウム水溶液に溶解して作成した。ゼラチン（一級，和光純薬製）については、50～60℃程度の温蒸留水で溶解させて10,000mg/ℓの標準溶液を作成した。なお、この4種類のタンパク質はいずれも高い泡沫生成能を有し¹⁸⁾、安価で市販されている物質である。

(2) 懸濁粒子と懸濁液の作成

カオリン（化学用，和光純薬製），金属酸化物として酸化鉄（ Fe_2O_3 ，化学用，和光純薬製），およびグラファイト粉末（ナカライテスク製）を用いた。懸濁液は、リン酸一カリウム（7.5mM）；リン酸二ナトリウム（7.5mM）に、懸濁粒子を分散させて作成し、pHは6.9～7.0に固定した。

2.2 実験方法

(1) 吸着実験

所定濃度の懸濁液100mℓ（20℃）を300mℓの三角フラスコに取り、タンパク質標準液を添加してからパラフィルムで密封し、20℃で6時間回転振とう（120rpm）した。振とう後、ガラス繊維フィルター（Whatman製，GF/F，孔径0.7μm）で吸引ろ過して懸濁粒子と溶液を分離し、ろ液中のタンパク質濃度を測定した。タンパク質濃度は、全有機炭素計（島津製作

所製, TOC-5000) によって全有機炭素 (TOC) を測定し, 既知タンパク質濃度のTOCから求めた。なお, 3時間と6時間の振とう時間, すなわち反応時間における溶液のタンパク質濃度の変化がなかったことから, 振とう6時間は, 吸着平衡に達するに十分な時間と判断した。吸着量は, 振とう6時間後のタンパク質溶液のみ (懸濁粒子無し) のろ液中のタンパク質濃度と各実験区のタンパク質濃度の変化量, および懸濁粒子量から求めた。

(2) ジャーテスト

カオリン懸濁液は, あらかじめ蒸留水に炭酸水素ナトリウム (NaHCO_3) を加えて NaHCO_3 として $50\text{mg}/\ell$ に調整した水溶液に, カオリン濃度が $200\text{mg}/\ell$ となるように懸濁原液を添加して原水とした。原水 $500\text{m}\ell$ を $500\text{m}\ell$ ビーカーに取り, 急速攪拌を行いながら pH 調整剤 ($0.1\sim 1\text{N}$ 塩酸または水酸化ナトリウム溶液) と凝集剤 (塩化第二鉄, FeCl_3) を所定濃度となるように加えた。攪拌条件等は, ジャーテスター (宮本製作所製, MJS-8型) を用いて, 急速攪拌 (150rpm) 3分間, 緩速攪拌 (40rpm) 15分間, 静置15分間とした。静置後の上澄水約 $150\text{m}\ell$ を採取し, 濁度 (積分球式濁度計, 三菱化成社製 SEP-PT-706D型) と pH (東亜電波社製 12-P型) を測定した。

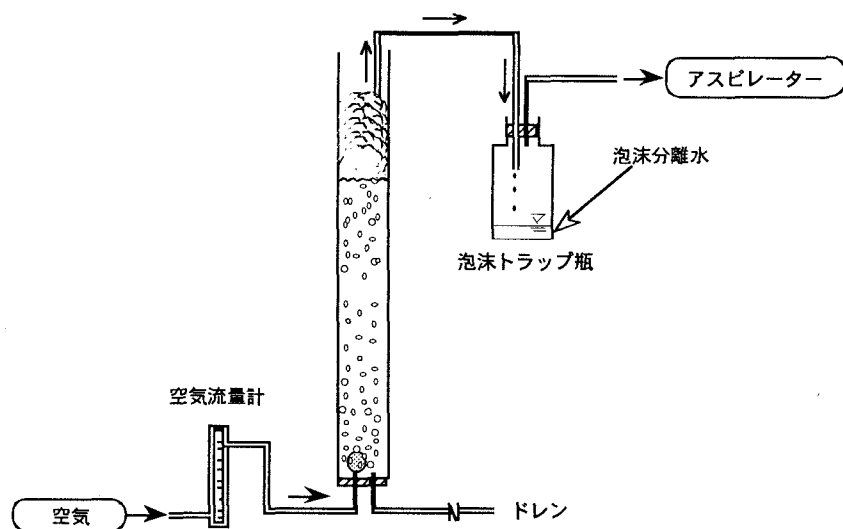


図-1 回分式泡沫分離装置。

(3) 凝集・泡沫分離実験

原水 (カオリン, $200\text{mg}/\ell$) $500\text{m}\ell$ を $500\text{m}\ell$ ビーカーに取り, 急速攪拌を行いながら pH 調整剤 (0.1N 水酸化ナトリウム溶液) で凝集適正 pH の 7 となるように調整し, 凝集剤 (塩化第二鉄, FeCl_3) を $10\text{mg-Fe}/\ell$ となるように加えて 3 分間急速攪拌した後, 各種のタンパク質を所定濃度となるように加え, さらに 1 分間急速攪拌した。この懸濁液 $200\text{m}\ell$ を分取し, 図-1 に示す回分式泡沫分離装置の気液接触塔に移して, 泡沫分離処理を行った。気液接触塔本体は, 塔高 54cm , 内径 2.6cm のアクリル管から成り, その底部には微細気泡を供給するためのガラスボールフィルター (木下理化学工業製, 501G-4, 公称ポアサイズ $5\sim 10\mu\text{m}$) を取り付けた。通気ガスには空気を用い, 送気ポンプ (レイシー社製) および流量計 (小島製作所製) によって所定の流量に調整して塔内に通気した。水面上に形成される安定泡沫は, アスピレーターによって吸引・回収した。分離・回収された泡沫の消泡した液体を泡沫分離水と称する。

吸引管は送気時の水面から約2cmの位置に設置した。泡沫分離の操作条件は、送気流量を0.3 l/min, 泡沫分離処理時間は3分間とした。気液比（送気量に対する試水量の比）は4.5となる。泡沫分離処理終了後、ドレンより気液接触塔内の処理水を採水し濁度を測定した。濁度除去率は、原水の濁度と処理水の濁度から求めた。また、回収した泡沫分離水の重量を測定した。

3. 結果と考察

3.1 懸濁粒子への吸着特性

(1) カオリンへの吸着

カゼイン、アルブミン、ヘモグロビン、およびゼラチンのカオリンへの吸着等温線を図-2(a)に示した。カオリンへの吸着性はゼラチンが最も高く、次いで、カゼインが高かった。本実験系で得られた値で最も高い吸着量（以降、最大吸着量とする）は、ゼラチンとカゼインで、それぞれ39.2 mg/gと25.1 mg/gであった。一方、アルブミンは、カオリンへの吸着性が低く、10 mg/g以下であった。カオリンへの吸着性は高い順に、ゼラチン、カゼイン、ヘモグロビン、アルブミンであった。

(2) Fe_2O_3 への吸着

カゼイン、アルブミン、ヘモグロビン、およびゼラチンの Fe_2O_3 への吸着等温線を図-2(b)に示した。カオリンへの吸着等温線と同様に、特異な曲線を示した。 Fe_2O_3 に対する吸着性は、カゼインが最も高く、最大吸着量は61.9 mg/gとなり、その他のタンパク質と比較して極端に高かった。一方、アルブミンと粘質物は、 Fe_2O_3 に対する吸着性が著しく低く、5 mg/g以下となり、カゼインと比較してワンオーダー低い吸着量であった。 Fe_2O_3 への吸着性は高い順に、カゼイン、ゼラチン、ヘモグロビン、アルブミンとなった。

(3) 疎水性評価

カゼイン、アルブミン、ヘモグロビン、およびゼラチンのグラファイトへの吸着等温線を図-2(c)に示した。グラファイトに対する吸着性は、ヘモグロビンが最も高く、最大吸着量は38 mg/gであった。次いで、ゼラチン、カゼインの順であった。一方、アルブミンのグラファイトへの吸着性は極めて低かった。疎水性表面を有するグラファイトへの

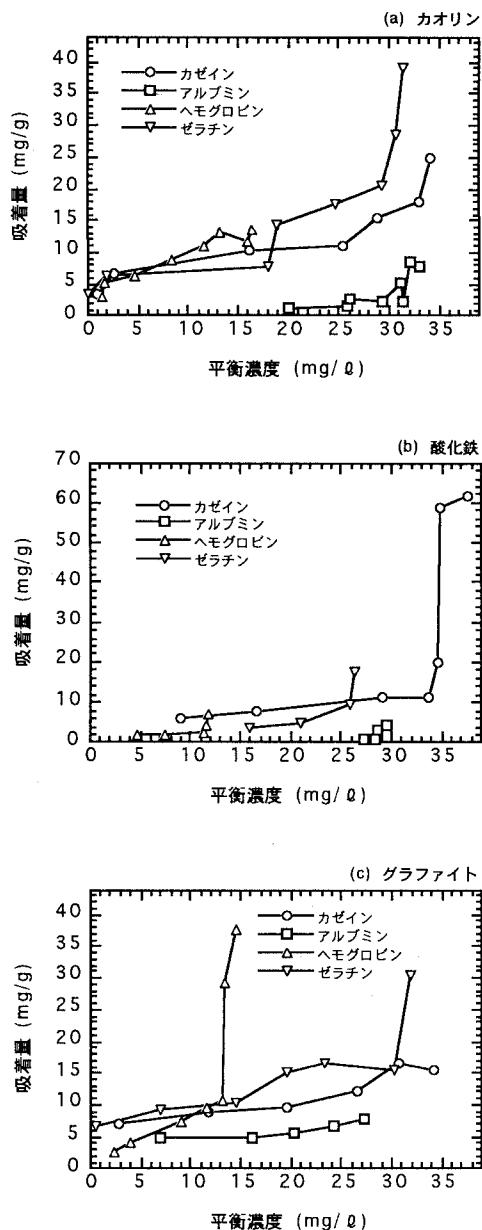


図-2 タンパク質の懸濁粒子への吸着等温線。

吸着量が多いほど、疎水性は高いと評価される¹⁹⁾。したがって、ヘモグロビンは最も疎水性が高く、ゼラチンおよびカゼインも高い疎水性を有していることがわかった。一方、他のタンパク質と比較して、アルブミンの疎水性は著しく低いことがわかった。

(4) タンパク質の吸着特性

Freundlich型あるいはLangmuir型のなどの典型的な吸着等温線は、平衡濃度の低い領域で吸着量が急上昇し、吸着飽和に達して一定となる。界面活性剤の粘土粒子に対する吸着性は、これらの吸着等温線に適合することが報告されている^{20), 21)}。しかし、カオリン、 Fe_2O_3 、およびグラファイトに対するタンパク質の吸着等温線は特異な型を示し、実験に供したタンパク質のほとんどは、平衡濃度の高い領域において吸着量が急増する傾向を示した。このことから、タンパク質の吸着反応には、少なくとも二つの反応系があると推測される。一つは、粒子表面の吸着サイトにタンパク質分子の吸着基質（残基）が結合する一般に見られる吸着反応である。もう一つは、吸着サイトが飽和に達した後も、粒子に吸着したタンパク質分子と溶媒側に残留したタンパク質分子による会合に類似したような反応が考えられる。タンパク質は会合しやすい性質を有し、会合度は濃度に依存するので²²⁾、平衡濃度の高い領域で顕著になったことが説明できる。会合反応を支持する最近の報告として、油滴粒子に吸着した球状卵黄タンパク質に、さらに数個のタンパク質分子が吸着、すなわち会合している様子が電子顕微鏡写真で確認されている²³⁾。これら二つの反応系の総計が吸着量となるので、タンパク質の吸着等温線は特有の曲線を示したと考えることができる。

また、タンパク質は約20種類のアミノ酸からなるポリペプチド鎖によって構成され、その側鎖には、陽イオン性残基、陰イオン性残基、ならびに非イオン性残基（極性・非極性を含む）が存在する。天然水中ではカオリンなどの粘土は負荷電、酸化鉄は正荷電の粒子であるとされるので、タンパク質は静電気的な吸引によって荷電の異なる両方の粒子に吸着することが可能である。吸着性は、タンパク質分子の溶媒側に露出される残基の種類、組み合わせ、およびその配置によって決定される。カゼインとゼラチンは、カオリン表面の吸着サイトと親和性の高い残基が存在していたことになる。カゼインは Fe_2O_3 と極めて高い吸着性を示し、特に平衡濃度が高くなったときに急激に吸着量が増加した。 Fe_2O_3 の吸着サイトに結合したカゼイン分子が会合しやすい立体構造に変化し、溶媒側のカゼイン分子との会合度が高まったのではないかと考えられる。ヘモグロビンの等電点は、本実験のpH条件と同じ6.7~6.8²⁴⁾である。したがって、イオン性残基の荷電は中和され、粒子表面の吸着サイトへの静電気的な吸着反応が起こり難く、カオリンおよび Fe_2O_3 への吸着量が少なかったと考えられる。逆に、水との親和性が低下し疎水性が高まったと考えることができる。一方、アルブミンは、どちらの懸濁粒子に対しても吸着性が低かった。アルブミンとカゼインとでは、等電点がそれぞれpH4.7~4.9とpH4.6~4.9²⁴⁾とほぼ一致しているにも関わらず、懸濁粒子への吸着性が全く異なり、タンパク質分子のイオン雰囲気および残基と吸着サイトの静電気的な関係では説明できない。高分子の吸着量は、高分子の溶媒に対する親和性すなわち高分子の溶解性に影響され、溶解性が高くなれば吸着量は低下する^{25), 26)}。アルブミンは易水溶性タンパク質であることから、水との親和性・溶解性が高いために吸着量が少なかったと考えられる。

タンパク質分子の立体構造、粒子（吸着担体）とタンパク質の解離状態などの吸着に係る複数の因子は、pHや共存イオンなどの溶液環境によって相互的に影響し合うことから、タンパク質の吸着現象は極めて複雑であり、統一的な見解は得られていない²⁶⁾。しかしながら、懸濁粒子への吸着性が高く、しかも疎水性の高い物質ほど、懸濁粒子界面を疎水化する能力が高いことは明らかである。タンパク質の吸着特性と疎水性から捕集剤として適するタンパク質を評価すると、カゼインおよびゼラチンが優れているといえる。

3.2 凝集・泡沫分離法による懸濁物除去

(1) FeCl_3 の凝集沈殿特性

FeCl_3 によるカオリン懸濁液の凝集沈殿特性を把握するため、凝集剤添加濃度 10mg-Fe/l のときの濁度除去率とpHの関係を図-3に示した。pH6以下では凝集はみられず、濁度は高い値を示した。pH6～6.5の領域では濁度除去率は上昇したが、大型のフロックの形成はみられず、茶褐色の水酸化鉄コロイドとマイクロフロックとして存在した。pH6.5～8の領域では、大型のフロックを形成し、良好な凝集沈殿を示した。濁度除去率は99.5%以上であった。pH8以上のアルカリ性になると、濁度除去率は著しく低下し、pH10以上ではフロックの形成は全く認められなかった。原水（カオリン懸濁液）を凝集沈殿させるための適切なpHは6.5～8の領域であり、特にpH7付近では効率的に凝集沈殿でき、良好なフロックを形成した。したがって、凝集・泡沫分離実験における凝集処理の条件は、急速攪拌時間3分、凝集剤添加濃度 10mg-Fe/l 、pH7とした。

(2) 処理性の比較

図-4には、カゼイン、アルブミン、ヘモグロビン、およびゼラチンを用いた凝集・泡沫分離法による濁度除去率および泡沫分離水量を示した。タンパク質の添加量は、カゼイン 20mg/l 、アルブミン 40mg/l 、ヘモグロビン 30mg/l 、およびゼラチン 50mg/l とした。なお、それぞれのタンパク質添加濃度は、タンパク質濃度と泡沫生成の関係から¹⁹⁾十分量の泡沫分離水が得られる濃度に設定した。タンパク質標準溶液を添加後のpHは、わずかに上昇したが、pHの変動範囲は7.07～7.25であった。

泡沫分離水量は、いずれのタンパク質を用いた場合も約13～25gであり、泡沫分離の基本的条件である泡沫の生成は良好であった。カゼインおよびゼラチンを用いた場合では、水面上に生成される泡沫にフロックが吸着し、濃縮され、懸濁物は、溶液から0.5～1分間程度で除去された。カゼインとゼラチンの濁度除去率は、極めて高く、それぞれ $98.6 \pm 0.3\%$ ($n=3$) と $99.5 \pm 0.3\%$ ($n=3$) となった。これに対して、アルブミンおよびヘモグロビンの場合には、水面上に泡沫は良好に生成されたにも関わらず、その泡沫にはフロックがあまり吸着されず、溶液側に懸濁物の大部分が残留した。濁度除去率は40%を下回る低い値であった。

いずれのタンパク質も泡沫生成能を有しているのにも関わらず、タンパク質の違いによって

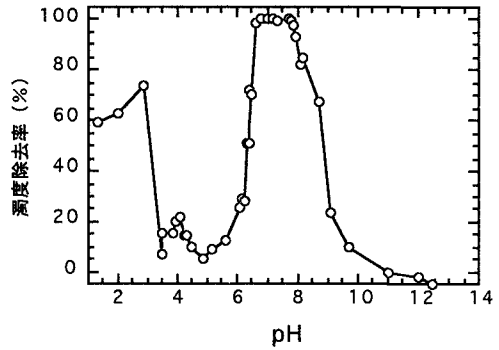


図-3 鉄塩凝集剤を用いた凝集処理におけるpHと濁度除去率の関係。

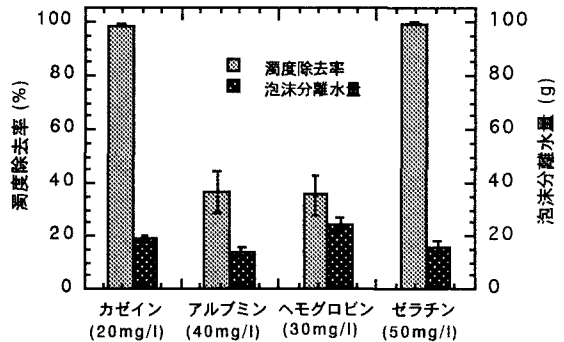


図-4 各種のタンパク質と鉄塩を用いた凝集・泡沫分離処理における濁度除去率と泡沫分離水量。
($n=3$, エラーバーはSDを示す)

大きく処理性が異なることが明らかであった。

なお、鉄塩凝集剤の代わりに、凝集剤としてポリ塩化アルミニウムを用いて、同様の凝集・泡沫分離実験を行った場合においても、カゼインとゼラチンの処理性は極めて高く、一方、その他のタンパク質は低いことが示された（図-5）。凝集・泡沫分離法による処理性は、懸濁粒子への吸着特性からの評価を支持する結果を示した。

(3) カゼインとゼラチンの適正添加濃度の検討

凝集・泡沫分離実験において、カゼインとゼラチンは、高い濁度除去率を示したことから、添加濃度を変化させて、それぞれの適正な添加濃度を調べた。鉄塩による凝集処理条件は、先の実験と同一とした。

カゼインの添加濃度を増加させると、処理性は急激に上昇し、20mg/ℓより高い濃度区では、99%以上の極めて高い濁度除去率を示した（図-6(a)）。5と10mg/ℓでは、濁度除去率は約80%を示したが、泡沫は生成されず、フロックは、水面際の塔の内壁および吸引管に付着しただけであり、懸濁物は回収されなかった。カゼインの適正な添加濃度は、15～20mg/ℓであると判断される。

ゼラチンの場合にも、添加濃度を増加させるに伴って、濁度除去率は増加し、30mg/ℓ以上の濃度区では、99%以上の極めて高い濁度除去率を示した（図-6(b)）。

カゼインとゼラチンの適正な添加濃度を比較すると、カゼインの方が低くなった。カゼインは、ゼラチンよりも泡沫生成能が高いことから、フロックを回収するために要する泡沫生成量を低い添加濃度で達成できたためと考えられる。カゼインは、ゼラチンよりも凝集・泡沫分離法の薬剤として優れた物質であることが明らかである。

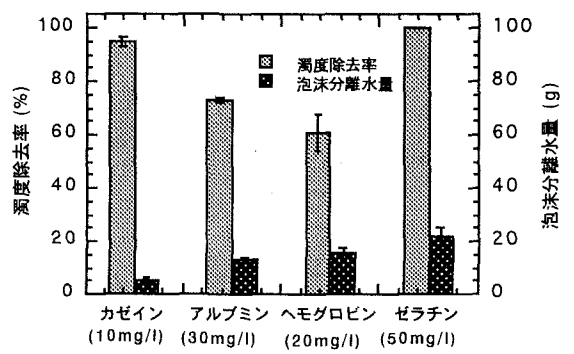


図-5 各種のタンパク質とアルミニウム塩を用いた凝集・泡沫分離処理における濁度除去率と泡沫分離水量. (n=3, エラーバーはSDを示す)
条件: ポリ塩化アルミニウム, 10mg-Al/ℓ; pH, 8.0~8.3.

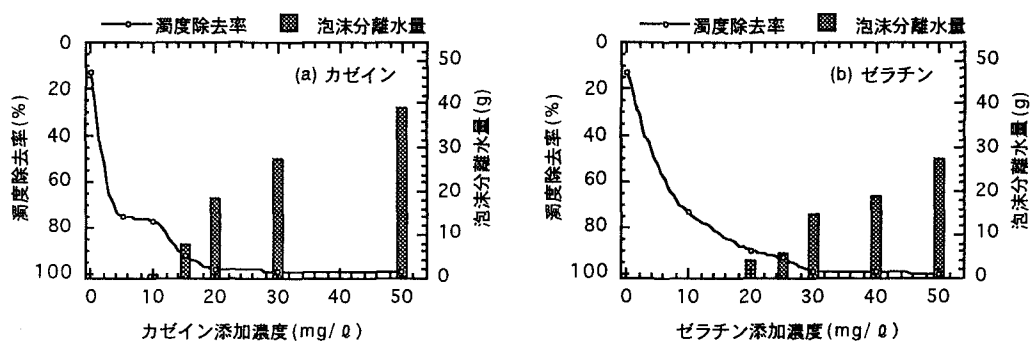


図-6 カゼインおよびゼラチンの添加濃度と濁度除去率および泡沫分離水量の関係.

(4) 凝集・泡沫分離法に適するタンパク質の性質

カゼイン、アルブミン、ヘモグロビン、およびゼラチンは、いずれも泡沫生成能を有し、20～50mg/ℓの添加濃度において、泡沫分離水量として、13g以上の泡沫を生成した。しかし、懸濁物の凝集フロックの処理性は、大きく異なり、カゼインとゼラチンは極めて高い除去率が得られたのに対して、アルブミンとヘモグロビンの処理性は著しく低かった。

泡沫に懸濁物を濃縮させて、分離・回収するためには、懸濁物あるいはそのフロックを疎水化するプロセス（捕集剤）と水面上に泡沫を生成させるプロセス（起泡剤）の両方を満足させる必要がある。タンパク質の違いによって処理性が大きく左右した要因は、タンパク質のフロックへの吸着特性によるものと考えられる。カゼインとゼラチンの懸濁粒子（カオリンと Fe_2O_3 ）への吸着性は、その他のタンパク質と比較して高く、しかも疎水性も高い性質を有しており、フロックへの吸着量が多く、かつ吸着した部位の溶液側の疎水性が高くなり、フロック界面の疎水化される程度が著しく高いと考えられる。ヘモグロビンは、疎水性は高いものの、懸濁粒子への吸着性は極めて低いことからフロックに吸着されず、フロック界面は疎水化されない。アルブミンは、懸濁粒子への吸着性も疎水性も最も低いことから、フロック界面を疎水化することは困難となる。

4. まとめ

凝集・泡沫分離法に適するタンパク質の性質を整理すると、①懸濁物およびフロックを構成する水酸化鉄（またはアルミニウム塩）への吸着性が高いこと、②疎水性が高いこと、および、③泡沫生成能が高いこと、の三点をすべて兼ね備えていることである。カゼインは、これら全ての性質を併せ持ち、起泡剤兼捕集剤として極めて有用な物質であることが明らかとなった。

参考文献

- 1) 丸山俊朗, 河添智, 鈴木祥広 (1997) 泡沫分離法によるカオリンの除去に関する研究, 第48回全国水道研究発表会講演集, 78-79.
- 2) 仲元寺宣明, 丸山俊朗, 鈴木祥広 (1999) カオリンと淡水赤潮プランクトン *Peridinium bipes* の泡沫分離法による除去に関する研究, 土木学会第54回年次学術講演会講演概要集第7部門, 354-355, 土木学会.
- 3) 丸山俊朗, 鈴木祥広, 河添智 (1997) 泡沫分離法による *Microcystis aeruginosa* の除去に関する研究, 第48回全国水道研究発表会講演集, 80-81.
- 4) 丸山俊朗, 鈴木祥広, 河添智, 土手裕, 増田純雄 (1998) 凝集剤とタンパク質を併用した空気分散型凝集-泡沫分離法による海産赤潮プランクトンの直接回収, 水環境学会誌, 21, 310-317.
- 5) 河添智, 丸山俊朗, 鈴木祥広 (1997) 泡沫分離法による淡水植物プランクトンの除去に関する研究, 土木学会第52回年次学術講演会講演概要集第7部門, 520-521.
- 6) 後藤崇, 丸山俊朗, 鈴木祥広, 土手裕 (1995) 泡沫分離法の下水の処理能に関する研究, 土木学会第50回年次学術講演会概要集II-B, 1048-1049.
- 7) 後藤崇, 丸山俊朗, 鈴木祥広, 土手裕 (1996) 泡沫分離法の下水の前処理能に関する研究, 土木学会第51回年次学術講演会概要集II-B, 228-229.
- 8) 手金浩嗣, 丸山俊朗, 鈴木祥広 (1999) 泡沫分離法による鉄塩凝集剤を用いた下水の処理能に関する研究, 土木学会第54回年次学術講演会講演概要集第7部門, 366-367.

- 9) Schutz, F. (1937) Adsorption on Foam, *Nature*, **139**, 629-630.
- 10) 下飯坂潤三 (1977) 各種浮選法による排水中の重金属イオンの除去, *表面*, **15**, 542-552.
- 11) 富田堅二 (1974) 非金属の選鉱法, 259pp., 技報堂, 東京.
- 12) 加藤義重, 香月収 (1983) 塗装工業団地排水の処理に関する研究, *水質汚濁研究*, **6**, 31-38.
- 13) Cario, E. H. D. and D. M. Thomas (1985) Removal of arsenic from geothermal fluids by adsorptive bubble flotation with colloidal ferric hydroxide, *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 538-544.
- 14) Horng, J. and S. Huang (1993) Removal of organic dye (Direct Blue) from synthetic wastewater by adsorptive bubble separation techniques, *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 1169-1175.
- 15) Peng, F. F. and P. Di (1994) Removal of arsenic from aqueous solution by adsorbing colloid flotation, *Industrial Engineering Chemical Research*, **33**, 922-928.
- 16) Huang, S. D., H. Ho, Y. Li and C. Lin (1995) Adsorbing colloid flotation of heavy metal ions from aqueous solutions at large ionic strength, *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 1802-1807.
- 17) Choi, S. U. and Y. H. Choi (1996) Removal of direct red from aqueous solution by foam separation techniques of ion and adsorbing colloid flotation, *Sep. Sci. Technol.*, **31**, 2105-2116.
- 18) 鈴木祥広, 丸山俊朗 (2000) タンパク質溶液の泡沫生成を評価する一試験法, *水環境学会誌*, **23**, 122-125.
- 19) 佐々木泰司, 杉浦剛平 (1998) 胆汁酸塩の各種固体への水中に於ける吸着挙動: 疎水性評価及び可溶化と吸着のメカニズムに関連して, *食品・食品添加物研究誌*, No.177, 64-76.
- 20) 伏脇裕一, 田中克彦, 浦野紘平 (1982) 界面活性剤の粘土鉱物への吸着性, *水質汚濁研究*, **5**, 151-159.
- 21) 阿部幸子, 妹尾学 (1985) 陰イオン界面活性剤の粘土への吸着性, *日本化学会誌*, 820-825.
- 22) 中沢淳, 中沢晶子, 早石修 (1973) タンパク質の相互作用「タンパク質化学」(安藤悦郎, 今堀和友, 伊勢村寿三, 早石修), pp. 639-687, 共立出版, 東京.
- 23) 松崎成秀 (1999) 乳化食品の安定性, *食品・食品添加物研究誌*, No.180, 45-54.
- 24) 中垣正幸, 福田清成 (1993) コロイド化学の基礎(日本化学会), 318 pp., 大日本図書, 東京.
- 25) 嶋林三郎 (1985) コンドロイチン硫酸イオンの懸濁粒子に対する吸着とそれによってみられる分散・凝集作用, *表面*, **23**, 115-125.
- 26) 北原文雄, 古澤邦夫 (1990) 高分子の吸着と分散・凝集作用「最新コロイド化学」, pp. 80-110, 講談社サイエンティフィク, 東京.