

ベントナイトによる魚醤油中のヒスタミン低減

小善圭一^{1*}, 森真由美², 原田恭行¹, 横井健二¹, 里見正隆³, 船津保浩⁴¹ 富山県農林水産総合技術センター食品研究所² 石川県水産総合技術センター³ 独立行政法人 水産研究総合センター中央水産研究所⁴ 酪農学園大学酪農学部食品科学科

Histamine Reduction in Fish Sauce with Bentonite

Kei-ichi Shozen^{1*}, Mayumi Mori², Yasuyuki Harada¹, Kenji Yokoi¹, Masataka Satomi³ and Yasuhiro Funatsu⁴¹ Toyama Prefectural Agricultural, Forestry & Fisheries Research Center, 360 Yoshioka, Toyama 939-8153² Ishikawa Prefecture Fisheries Research Center, Ushitsushinko, Fugeshi, Ishikawa 927-0435³ National Research Institute of Fisheries Science, Fisheries Research Agency, 2-12-4, Fukuura, Kanazawa-ku, Yokohama, Kanagawa 236-8684⁴ Department of Food Science, Faculty of Dairy Science, Rakuno Gakuen University, 582 Ebetsu, Hokkaido 069-8501

The aim of this study is to investigate the use of bentonite to control histamine (Hm) in commercial fish sauce and model fish sauce. Addition of bentonite at 0.1 to 30% (w/v) to commercial fish sauce resulted in an increase in Hm adherence and adsorption followed by increasing amount of additive bentonite. In the commercial fish sauce, the adhered and absorbed Hm content began to increase immediately after the addition of bentonite, and equilibrium was not attained for Hm adherence and adsorption for about 3 h. The effect of temperature (10–100°C), pH (2.0–8.0) and NaCl concentration (5–25%) on Hm adherence and adsorption in model fish sauce with bentonite was investigated. The lower the temperature and pH, the higher the Hm adherence and adsorption. However, there was no significant difference ($p>0.05$) in the adhered and adsorbed Hm content in the range of 5 to 25% NaCl. These results suggest that Hm level in fish sauce can be effectively reduced with bentonite.

(Received Aug. 30, 2011; Accepted Oct. 6, 2011)

Keywords : bentonite, fish sauce, histamine, adherence and adsorption.

キーワード : ベントナイト, 魚醤油, ヒスタミン, 吸着, 低減

近年, 低未利用水産資源の有効利用の一環として, 様々な魚種を用いた魚醤油^{1)~5)}が製造されている。魚醤油は, 一般的に原料魚に対し高濃度の食塩を添加し, 自然発酵させて製造される。しかし, その発酵過程においてヒスタミン (Hm) 生成菌⁶⁾⁷⁾の作用により Hm が生成し, 多量に蓄積してしまう場合がある⁸⁾。Hm はアレルギー様食中毒の原因物質⁹⁾であり, 水産物に起因する食中毒の主要な原因物質¹⁰⁾の一つとして知られている。これらの背景から, 最近, 魚醤油中の Hm に関して規制値を設定する動きが国内外で見られる¹⁰⁾。しかし, 魚醤油の発酵過程における Hm 生成菌の増殖抑制および Hm 生成抑制に関する研究例は希少¹¹⁾であり, 産業的レベルでの検討もほとんど行われていない。また, 食の安全性の面からも魚醤油製品の Hm レ

ベルの低減は急務な課題である。

一方, ベントナイトはモンモリロナイトを主成分とする不溶性鉱物物質であり, 増粘剤¹²⁾, 染料¹³⁾¹⁴⁾や金属イオンの吸着材¹⁵⁾、食品のろ過助剤¹⁶⁾などその用途は多岐にわたっている。また, ベントナイトは国内において食品添加物として認められており, 加工食品の製造用剤として利用されている。その主成分であるモンモリロナイト¹⁷⁾は層状ケイ酸塩の一種であり, ケイ酸四面体層-アルミナ八面体層-ケイ酸四面体層の3層が積み重なった単位結晶構造によって特徴づけられる。アルミナ八面体層の一部では三価の Al が二価の Mg に置換されているため, 陽電荷不足を生じ結晶内部は負電荷を帯びており, それらを補完する形で陽イオンが入り込むことが知られている¹⁸⁾。このような形で入り込んだ陽イオンは水溶液中で比較的容易に交換されることから, ベントナイトは陽イオン交換能を有している¹⁷⁾。

本研究では, ベントナイトの特性を活用し, 市販の魚醬

¹ 〒939-8153 富山県富山市吉岡 360² 〒939-3552 石川県鳳珠郡能登町宇出新港 3-7³ 〒236-8684 神奈川県横浜市金沢区福浦 2-12-4⁴ 〒069-8501 北海道江別市文京台 582

* 連絡先 (Corresponding author) keiichi.shozen@pref.toyama.lg.jp

油に蓄積した Hm の低減を試みた。また、魚醤油モデル溶液を調製し、pH、温度および塩濃度が、ベントナイトの Hm 吸着能に及ぼす影響について評価し、製品に蓄積した Hm 低減に関する基礎的知見を収集すると共に、その利用の可能性について検討した。

実験方法

1. 市販魚醤油へのベントナイト添加と Hm 低減

(1) ベントナイト添加量の影響

分析試料には高濃度の Hm が蓄積した市販の魚醤油を用いた。以下、この魚醤油を製品 A と略す。製品 A 10ml に対し、0.1~30% (w/v) となるよう精製 Na 型ベントナイト (ベングル, (株)ホージュン) を添加し、振とう器にて 60 分間振とうした。これらを 20℃ で、2 時間静置後、各試料を遠心分離 (3000g, 15 分) し、上清をろ過 (No. 5A, アドバンテック(株)) して得られた試料を蒸留水で 10~200 倍希釈し、チェックカラー Histamine (キッコーマン(株)) を用いて Hm 量を定量した。ベントナイトによる Hm 付着・吸着量は、ベントナイト添加前の Hm 濃度から、ベントナイト除去後 Hm 濃度の値を差し引いて算出した。また、同時に、ベントナイトを添加しない試料を対照区とし、上記と同様の操作を行った際に得られた対照区の試料容量を基準として、各試験区における魚醤油の歩留り (%) を算出した。

なお、今回使用したベントナイトの鉱物組成 (重量 %) は、SiO₃ 67.33%, Al₂O₃ 18.28%, Fe₂O₃ 1.90%, MgO 2.69%, CaO 0.80%, Na₂O 2.19%, K₂O 0.16% および強熱減量 6.01% である。

(2) ベントナイト添加時間の影響

製品 A に対し、10% (w/v) となるようベントナイトを添加後、ボルテックスミキサーで 30 秒間攪拌した。その後、20℃ で 0.5~180 分静置し、ろ過 (No.5A) によりベントナイトを除去した後に Hm を定量した。

2. Hm 付着・吸着に及ぼす温度、pH および塩濃度の影響

(1) 魚醤油モデル溶液の調製

ベントナイトによる魚醤油中の Hm 吸着に及ぼす温度、pH および塩濃度の影響を調査するため、魚醤油モデル溶液を調製した。すなわち、蒸留水 700ml に 1.0g の Hm (和光純薬工業(株)) および 0~200.0g の NaCl を溶解し、魚醤油の主要な有機酸である乳酸¹⁹⁾にて pH を調整後、蒸留水で 1L に定容した。この際、魚醤油モデル溶液の Hm 濃度は、約 100mg/100ml に相当する。

(2) Hm 付着・吸着に及ぼす温度の影響

pH を 5.0 および NaCl 濃度を 20% (w/v) に調製した魚醤油モデル溶液を、10~90℃ の範囲で 10℃ 毎の任意の設定温度となるよう調整した。この各モデル溶液 10.0ml に対し、ベントナイト 10% (w/v) を添加後、ボルテックスミキ

サーにて 30 秒間攪拌し、各温度で 2 時間静置した。その後、直ちにろ過 (No.5A) によりベントナイトを除去し、室温で 30 分間静置した後にモデル溶液中の Hm 量を定量した。

(3) Hm 付着・吸着に及ぼす pH の影響

魚醤油モデル溶液の pH を乳酸により 2.0~8.0 の任意の pH に調整し、予め 4, 20 および 80℃ となるよう温度調節を行った。これら各モデル溶液に対し、(2) と同様の条件でベントナイト添加および静置を実施し、モデル溶液中の Hm を定量した。

(4) Hm 付着・吸着に及ぼす塩濃度の影響

pH5.0, NaCl 濃度を 5, 10, 15, 20 および 25% (w/v) に調製した各モデル溶液に対し、(2) と同様の条件でベントナイトを添加し、20℃ で 2 時間静置した。その後、モデル溶液中の Hm を定量した。

3. 統計解析

得られた実験データは、分散分析および Tukey-Kramer の多重比較法により、危険率 5% ($p < 0.05$) で有意差を検定した。

実験結果および考察

1. 市販魚醤油へのベントナイト添加と Hm 低減

(1) ベントナイト添加量の影響

製品 A の Hm 量は 112.3mg/100ml であった。また、その他の化学成分組成は、食塩分が 19.8%, pH が 5.1 および全窒素分が 1.81g/100ml であった。この製品 A に対し 0.1~30% (w/v) のベントナイトを添加した際に付着・吸着される Hm 量、製品 A 中の Hm 量および歩留まりを Table 1 に示す。ベントナイト添加量の増加に伴って、付着・吸着される Hm 量も有意に ($p < 0.05$) 増加し、30% 添加では 80mg/100ml 以上となり、製品 A に含まれる Hm 量の 73.5% をベントナイトに付着・吸着させ、低減することが可能であった。

一方、歩留まりは、ベントナイト添加量の増加に伴って低くなり、添加量が 2% までは 90% 以上を維持した。しかし、添加量 5% 以上では急激に歩留まりが低下し、添加量 30% になるとその値は 60% を下回った (Table 1)。一般に、ベントナイトは、吸水し膨潤することが知られている。本研究においてもこの膨潤性により歩留まりが低下したと推測される。したがって、ベントナイトによる Hm 付着・吸着量は添加量の調節により制御可能であるが、添加量が増えると製品の歩留まりが減少する点に留意する必要がある。

(2) ベントナイト添加時間の影響

製品 A (Hm 量, 112.3mg/100ml) に対し、ベントナイト 10% (w/v) を添加し 20℃ で 0.5~180 分静置した際に付着・吸着される Hm の割合を Fig.1 に示す。ベントナイト添加後 0.5 分の時点で、ベントナイトに付着・吸着された

Table 1 Results of bentonite addition test to commercial fish sauce product

	Additive amount of bentonite (% w/v)							
	0.1	0.5	1	2	5	10	15	30
Hm content in filtrated fish sacue (mg/100ml)	99.5±3.1 ^a	98.4±1.4 ^a	98.3±0.8 ^a	91.8±2.5 ^b	80.7±2.0 ^c	57.8±1.5 ^d	48.8±2.8 ^d	29.8±4.4 ^e
Adhered and adsorbed Hm content (mg)	12.8±3.1 ^a	13.9±1.4 ^a	14.0±0.8 ^a	20.5±2.5 ^b	31.6±2.0 ^c	54.5±1.5 ^d	63.5±2.8 ^d	82.5±4.4 ^e
Yeild of fish sauce (%)	99.2±0.6 ^a	97.9±0.9 ^a	97.0±0.2 ^{ab}	94.6±0.4 ^b	87.7±0.1 ^c	83.3±0.7 ^d	79.4±0.6 ^e	55.6±0.9 ^f

Bentonites were added in range from 0.1 to 30% (w/v) to commercial fish sauce products. The mixtures of fish sauce and bentonite were incubated at 20°C for 2 hours.

Values are expressed as mean ± SD from three different experiments. Different superscript letters show significant different at $p < 0.05$.

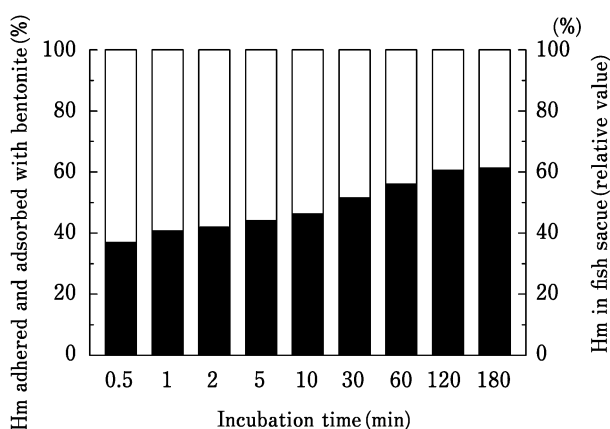


Fig. 1 Relationship between incubation time and adhered and adsorbed Hm ratio with bentonite

The mixtures of fish sauce and bentonite were incubated for 0.5-180 min at 20°C. Each value is expressed as mean ($n=3$). Columns: ■, Hm adsorbed with bentonite; □, Hm in fish sauce (relative value).

Hm の割合は、魚醤油中の Hm 量の 36.9% に達していた。その後、60 分までは比較的確な付着・吸着量の上昇が見られたが、120 分以降 180 分まで吸着割合の顕著な上昇は認められず、その値は 60.6-61.3% の範囲で推移した。以上の結果から、魚醤油中の Hm はベントナイトを添加した直後から速やかに付着・吸着されるが、付着・吸着平衡の状態に達するには 3 時間程度静置させることが必要と考えられる。

2. 魚醤油モデル溶液による Hm 付着・吸着に及ぼす温度、pH および NaCl 濃度の影響

(1) Hm 吸着に及ぼす温度の影響

各設定温度における Hm 付着・吸着量の違いを Fig. 2 に示す。10°C における Hm 付着・吸着量はベントナイト 1g 当たり 80.9 mg/g であったが、設定温度が高くなるのに伴って Hm 付着・吸着量は有意に ($p < 0.05$) 減少し、100°C では 53.0 mg/g となり前者の約 66% に留まった。

これまでにベントナイトを利用した塩基性色素 (10-

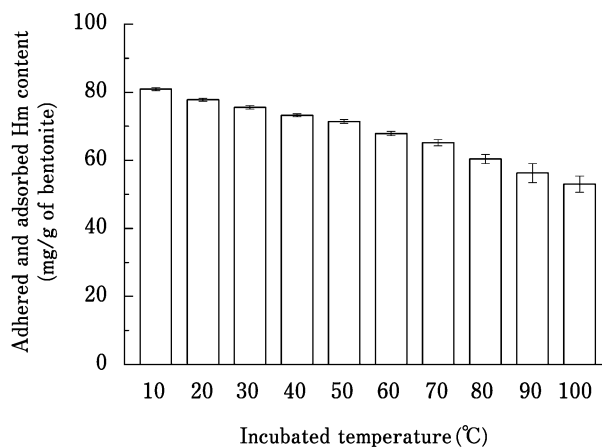


Fig. 2 Effect of incubation temperature on Hm adherence and adsorption in fish sauce model solution

(Hm : 96.5 mg/100ml, pH 5.0) with 10% (w/v) bentonite for 2 hours. Each value is expressed as mean ± SD ($n=3$).

35°C)¹³⁾¹⁴⁾ やワインモデル溶液中のタンパク吸着試験 (5-20°C)²⁰⁾ においては温度上昇に伴い、吸着量が増加すると報じられている。本研究で調査した魚醤油中の Hm 付着・吸着に関しては、これとは逆の傾向が見られた。この理由に関しては、ベントナイト添加量が 0.2% (w/v) 程度であることや試料溶液中の塩分濃度が希薄であるなど、本研究の実験条件 (10% 添加, 塩分量 20%) と上記の報告では、かなり異なることが原因の一つとして考えられる。また、ベントナイトの主成分であるモンモリロナイトの水溶液分散系においては、モンモリロナイト濃度の上昇に伴って凝集が生じ易くなること、溶液中の NaCl 濃度によってモンモリロナイトの臨界凝集濃度が変化することなどが経験的に知られている²¹⁾。これらの現象は、モンモリロナイトの濃度、溶液中の塩濃度の違いが、表面の電荷特性に影響を及ぼしていることが要因と考えられている。また、凝集が生じた場合には、モンモリロナイト近傍のイオン濃度が高まり、浸透圧上昇が起こると推定されている²¹⁾。本研究では高濃度のベントナイトおよび NaCl 存在下で実施して

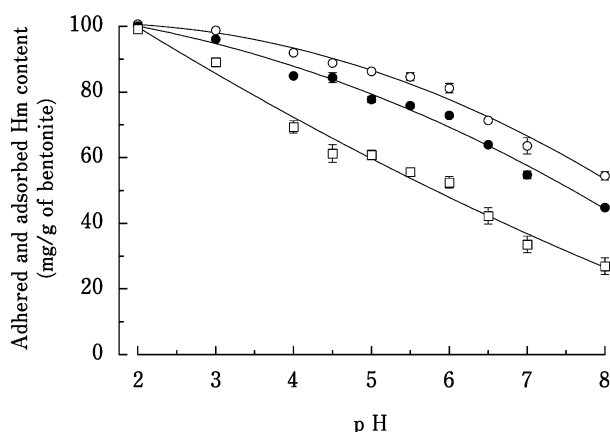


Fig. 3 Effect of pH values on Hm adherence and adsorption in fish sauce model solution

(Hm : 96.5mg/100ml, pH5.0) with 10% (w/v) bentonite. Each fish sauce model was incubated at 4, 20 and 80 °C for 1 hour, respectively. Each value is expressed as mean \pm SD ($n=3$). Symbols : \circ , 4°C; \bullet , 20°C; \square , 80°C.

おり、それらに起因するベントナイトの電荷特性の変化がHmの吸着に何らかの影響を及ぼしている可能性がある。

(2) Hm 付着・吸着に及ぼす pH の影響

pH2.0におけるHm付着・吸着量は、4、20および80°Cのいずれにおいても、約100mg/gに達しており、モデル溶液中のHmをほぼ100%付着・吸着していた (Fig.3)。また、いずれの試験区においても、pHの上昇に伴ってHmの付着・吸着量が有意に ($p<0.05$) 減少し、pH8.0におけるHm吸着量は4、20および80°Cでそれぞれ、54.4、44.8および26.9mg/gまで低下した。

モンモリロナイトは三層構造の内部に電荷量の大半が存在しており、内部の電荷状態はpHに依らず負電荷であることが知られている¹⁷⁾。一方、弱塩基性物質であるHm ($pK_a \approx 9.4$) は低pH側、特にpH2.0においてはほぼ全てのHmが陽電荷に帯電していると考えられる。このため、モデル溶液中のHmのほとんどがベントナイトに付着・吸着されたものと推察される。

一般的な魚醤油のpHは4.5-6.0付近¹⁹⁾にあり、各試験区における該当範囲のデータを参照すると、ベントナイト1g当たり4°Cで81.1-91.9mg、20°Cで72.8-84.4mg、80°Cで52.5-61.3mgのHmを付着・吸着していた (Fig. 3)。本研究で用いた市販魚醤油に近似したpH5.0、NaCl濃度20%のモデル溶液の20°CにおけるHm付着・吸着量は77.7mg/gで、溶液中の77.5%のHmを付着・吸着することが可能であった (Fig.2)。また、製品A (pH : 5.2, Hm量 : 112.3mg/100ml) を用いた結果では、68.0mg/gで製品中の60.6%のHmを付着・吸着していた (Fig.1)。これらの結果を総合的に比較すると、製品Aではモデル溶液の場合に比べHm付着・吸着量が低くなっていた。これらの理由として、まず遊離アミノ酸、特にHmと類似の電荷特性

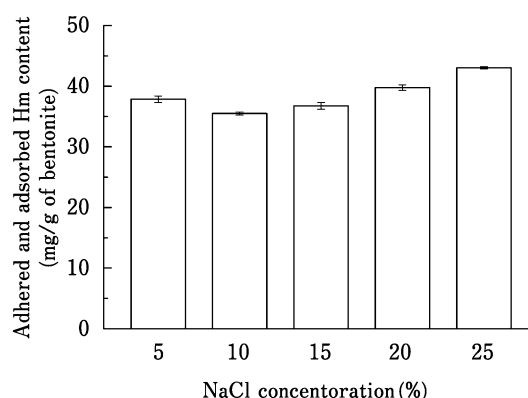


Fig. 4 Effect of NaCl concentration on Hm adherence and adsorption in fish sauce model solution

(Hm : 97.8mg/100ml, pH5.0) with 10% (w/v) bentonite. Each fish sauce model was incubated at 20 °C for 2 hours. Each value is expressed as mean \pm SD ($n=3$).

を有すると考えられる塩基性アミノ酸であるヒスチジン (His)、リジン (Lys) およびアルギニン (Arg) の影響が考えられた。しかし、本研究に用いた製品Aにおいては、His、Argは希少 (検出限界以下) であった。また、Lysに関しては、 95.1 ± 1.5 mg/100ml含まれていたが、ベントナイト添加後においても、98%以上が残存していたことから、これらアミノ酸の影響は小さいものと考えられた。一方、魚醤油中に存在すると考えられるHm以外のアミノ類⁸⁾¹⁰⁾、タンパク質^{1)~5)}、無機の陽イオン¹⁹⁾などもベントナイトに吸着されると同時に、その吸着能に影響を及ぼすことが知られている¹⁵⁾²⁰⁾²²⁾²³⁾。本研究の対象試料である魚醤油においても、上記の成分が少なからず存在しており、これらによってHmの付着・吸着阻害またはベントナイトの付着・吸着能に何らかの影響を受けている可能性が考えられる。

(3) Hm 付着・吸着に及ぼす塩濃度の影響

各NaCl濃度におけるベントナイト1g当たりのHm付着・吸着量を Fig.4に示す。NaCl濃度5、10、15、20および25%におけるHm付着・吸着量にはそれぞれ、37.8、35.5、36.8、39.8および43.0mg/gであった。10%以上ではNaCl濃度の増加に伴ってHm付着・吸着量もやや増加する傾向が見られたが、有意な ($p<0.05$) 違いは認められなかった。一方、NaCl濃度が5%未満ではベントナイトが膨潤し、遠心分離やろ過によってベントナイトを分離することが困難であった。魚醤油のNaCl濃度は平均20%程度¹⁹⁾であり、市販の魚醤油に対してベントナイトを用いた場合、Hm付着・吸着に及ぼすNaCl濃度の影響は大きくないと推察された。しかし、温度変化を伴う場合には設定温度条件に留意する必要がある (Fig. 2)。

本研究ではベントナイトの添加により高濃度に蓄積したHmを付着・吸着させることで魚醤油製品中のHm低減を目標とした。本研究の結果からHm濃度が約90ppm以上

の製品においてはHm吸着量の予測可能であり、品質管理を行う際に魚醤油製品中のHmレベルを制御できると考えられる。

要 約

市販の魚醤油に、一定量のベントナイトを添加することで魚醤油中のHm付着・吸着を試みた。また、魚醤油モデル溶液を調製し、温度、pHおよび塩濃度がベントナイトのHm吸着能に及ぼす影響を検討し、ベントナイトによる魚醤油中のHm付着・吸着の特性についての知見を得た。以下に結果を示す。

(1) 市販魚醤油に対し、ベントナイト添加量が0.1~30% (w/v) の範囲では添加量の増加に伴って、Hm付着・吸着量も増加し、高い相関関係が認められた。

(2) 市販魚醤油中でのHm付着・吸着量はベントナイト添加直後(0.5分)から速やかに上昇するが、吸着平衡に達するには3時間程度を要した。

(3) 魚醤油モデル溶液において、Hm付着・吸着量は、低温および低pH側で高く、高温および高pH条件下では低下した。一方、NaCl濃度はHm付着・吸着量に有意な影響を及ぼさなかった。

本研究は、農林水産省「新たな農林水産政策を推進する実用技術開発事業」の助成により実施した。ここに深く謝意を表す。

文 献

- 船津保浩, 砂子良治, 小長谷史郎, 今井 徹, 川崎賢一, 竹島文雄, 醤油麹を用いて製造したマルソウダ魚醤油と国内産魚醤油および大豆醤油との呈味成分の比較, 日水誌, **66**, 1036-1045 (2000).
- 堂本信彦, 王鏗智, 森 徹, 木村郁夫, 郡山 剛, 阿部宏喜, 穀醤油醸造技術を応用した新規魚醤油の開発, 日水誌, **67**, 1103-1109 (2001).
- Lopetcharat, K. and Park, J. W., Characteristics of fish sauce made from Pacific whiting and surimi by-products during fermentation stage. *J. Food Sci.*, **67**, 511-516 (2002).
- 川崎賢一, 船津保浩, 未利用水産資源の高度利用を目的とした魚醤油の開発, 日水誌, **69**, 705-708 (2003).
- Taira, W., Funatsu, Y., Satomi, M., Takano, T. and Abe, H., Changes in extractive components and microbial proliferation during fermentation of fish sauce from underutilized fish species and quality of final products. *Fish. Sci.*, **73**, 913-923 (2007).
- Satomi, M., Kimura, B., Mizoi, M. and Fujii, T., *Tetragenococcus muriaticus* sp. nov., a new moderately halophilic lactic acid bacterium isolated from fermented squid liver sauce. *Int. J. Sys. Bacteriol.*, **47**, 832-836 (1997).
- Kimura, B., Konagaya, Y. and Fujii, T., Histamine formation by *Tetragenococcus muriaticus*, a halophilic lactic acid bacterium isolated from fish sauce. *Int. J. Food Microbiol.*, **70**, 71-77 (2001).
- 中里光男, 小林千種, 山嶋裕季子, 立石恭也, 川合由華, 安田和男, 魚醤油中の揮発性塩基窒素および不揮発性アミン類の分析, 東京都立衛生研究所年報, **53**, 95-100 (2003).
- Filick, G. J., Oria, M. P. and Douglas, L., Potential hazards in cold-smoked fish: Biogenic amines. *J. Food Sci.*, **66**, S1088-1099 (2001).
- 登田美桜, 山本 都, 畝山智香子, 森川 馨, 国内外におけるヒスタミン食中毒, 国立医薬食品衛生研究所報告, **127**, 31-38 (2009).
- 小善圭一, 高野隆司, 里見正隆, 高橋 努, 船津保浩, 魚醤油発酵中のもろみの品質に及ぼす蒲鉾製造ロスの影響, 日水誌, **76**, 1083-1085 (2010).
- Benna, M., Kbir-Arighuib, N., Magnin, A. and Bergaya, F., Effect of pH on Rheological Properties of Purified Sodium Bentonite Suspensions. *J. Colloid Interface Sci.*, **218**, 442-455 (1999).
- Hong, S., Wen, C., He, J., Gan, F. and Ho, Y. S., Adsorption thermodynamics of methylene blue onto bentonite. *J. Hazard. Mater.*, **167**, 630-633 (2009).
- Ramakrishna, K. R. and Viraraghavan, T., Dye removal using low cost adsorbents. *Water Sci. Technol.*, **36**, 189-196 (1997).
- Tatar, E., Mihucz, V.G., Virag, I., Racz, L. and Zaray, G., Effect of four bentonite samples on the rare earth element concentrations of selected Hungarian wine samples. *Microchemical Journal*, **85**, 132-135 (2007).
- Giribaldi, M. and Giuffrida, M. G., Heard it through the grapevine: Proteomic perspective on grape and wine. *J. Proteomics*, **73**, 1647-1655 (2010).
- Patterson, S. H. and Murray, H. H., *Clays in industrial minerals and rocks*, 4th edition. Am. Inst. Min. Metall. Petrol Eng. Inc., New York, 519-585 (1975).
- Srivastava, S. K., Tyagi, R., Pant, N. and Pal, N., Studies on the removal of some toxic metal ions Part II (Removal of lead and cadmium by montmorillonite and kaolinite). *Environ. Tech. Let.*, **10**, 275-282 (1989).
- Park, J.-N., Fukumoto, Y., Fujita, E., Tanaka, T., Washino, T., Otsuka, S., Shimizu, T., Watanabe, K. and Abe, H., Chemical composition of fish sauce produced in southeast and east Asia countries. *J. Food Comp. Anal.*, **14**, 113-125 (2001).
- Sun, X., Li, C., Wu, Z., Xu, X., Ren, L. and Zao, H., Adsorption of protein from model wine solution by different bentonites. *Chin. J. Chem. Eng.*, **15**, 632-638 (2007).
- 日本粘土学会編, 粘土鉱物の表面・界面化学的性質粘土ハンドブック, 第三版, 技報堂出版株, 東京, 113-138 (2009).
- Friebele, E., Shimoyama, A. and Ponnampuruma, C., Adsorption of protein and non-protein amino acids on a clay mineral: A possible role of selection in chemical evolution. *J. Mol. Evol.*, **16**, 269-278 (1980).
- Vujakovic, A., Dakovic, A., Lemic, J., Mihajlovic, A. R. and Canovic, M. T., Adsorption of inorganic anionic contaminants on surfactant modified minerals. *J. Serb. Chem. Soc.*, **68**, 833-841 (2003).

(平成23年8月30日受付, 平成23年10月6日受理)