Application of Structure Modified HAp to Disinfectant

by Takashi SUZUKI¹ and Kouju SUGIYAMA²

1. Prof., Dr., Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Faculty of Engineering, Yamanashi University, Takeda, Kofu 400
2. Graduate Student, Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Faculty of Engineering, Yamanashi University

Hydroxyapatite, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (HAp) is a main constituent of teeth and bones, and one of "Lattice Ion Ion-exchangers", discovered by T. Suzuki. Two structure modified HAp were successfully synthesized and they have been found to have better ion-exchange characteristics for Zn^{2+} and Cd^{2+} ions than those of normal HAp. The one included CO_3^{2-} ions (CAp) and the other included SiO_4^{4-} ions (SiAp) in HAp structure. The reason why the ion-exchange characteristics were improved, was considered to be due to the loosened crystal structure by the substitution of CO_3^{2-} and SiO_4^{4-} ions for PO_4^{3-} ions of HAp and thus activated Ca^{2+} ions in HAp.

The SiAp was found to be changed gradually to HAp in water and many OH^- ions were released as shown in the following reaction.

Since *Escherichia coli* (*E. coli*) is known to be disinfected in high pH environment, the SiAp was investigated as a disinfectant. The SiAp exhibited a rapid and effective bactericidal activity in water. Generally, HAp has high affinity to bacteria such as *E. coli*, so it can't be thought that HAp shows some bactericidal activity. Thus, this bactericidal activity was considered to be caused by a synergistic effect of both the OH^- ions in water diffused from the surface of the SiAp and the direct contact of *E. coli* cells with concentrated OH^- layers formed on the surface of suspended SiAp particles.

KEY WORDS : Silicate Containing Hydroxyapatite, Cation-exchange Characteristic, Concentrated OH^- Layers, *E. coli*, Bactericidal Activity

1. はじめに

水の殺菌は飲料水および生活用水を得るために現代において最も重要な技術の一つである。最近では食品や医薬品の製造から電子部品の製造に至るまで高度に殺菌された水が必要とされ、広範囲な工業分野において製造上重要な技術の一つとなりつつある。

現在その方法として、生活用水の確保には、飲料水の塩素殺菌に代表されるように化学殺菌法が主流であり、一方工業分野では加熱や紫外線照射といった物理的殺菌法が主流となっている¹⁾。

化学的殺菌方法が飲料水や生活用水の殺菌方法として普及した理由は、殺菌処理の基本操作が薬剤の混入のみであり、かつコストも低いために、大量に必要な飲料水や生活用水の殺菌方法として適していたためである。

しかしながら近年、上水道の殺菌に使用される塩素だけでなく、

下水や工場廃水の BOD 規制値の達成のためや、滅菌処理に使用される塩素による上水道源の回帰的汚染が、発癌性物質であるトリハロメタン類の生成を助長していることが明らかとなり²⁾⁻⁴⁾、このような薬剤を用いる殺菌方法はその疫学的安全性が危惧されている⁵⁾。

このような状況下において筆者らにより、飲料水や生活用水を得るための水の滅菌に対して、塩素を用いない殺菌方法として H^+ 型および OH^- 型イオン交換樹脂の混合層の表面特性を利用した方法⁶⁾⁷⁾、あるいは陽イオンおよび陰イオン交換膜を用いた電気透析系で生成する H^+ および OH^- イオンの複合作用 (中性攪乱現象) を利用した方法⁸⁾⁹⁾ が考え出されている。本報告ではこのような流れの中で、その後見いだされた新しい殺菌剤に関して述べる。

“格子イオンイオン交換体”の一種である水酸アパタイト [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HAp と略記] は安定なリン酸カルシウム塩であり、脊椎動物の骨や歯の主要無機構成物である¹⁰⁾¹¹⁾。筆者らはこの HAp を用いて種々の陽イオンとの陽イオン交換特性を検討している中で、HAp の PO_4^{3-} 基を CO_3^{2-} 、 SiO_4^{4-} 基で一部置換させることにより、結晶構造が緩むこと、結晶内部の

* 1995 年 3 月 30 日受付 7 月 17 日受理

1. 工博 山梨大学教授 工学部化学生物工学科

2. 山梨大学大学院博士課程

[著者連絡先] FAX 0552-20-8772 (山梨大・化学生物)

キーワード: シリカ含有水酸アパタイト, 陽イオン交換特性, 濃厚な OH^- 層, 大腸菌, 殺菌作用

Ca^{2+} イオンが活性化されることが要因となり、陽イオン交換特性が向上することを見いだした。

一般に HAp は細菌に親和性があり、殺菌性を有するとは考えにくい物質であるが、HAp の PO_4^{3-} 基を SiO_4^{4-} 基で一部置換した上記のシリカ含有水酸アパタイト $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_4(\text{SiO}_4)_2]$ 、SiAp と略記] には、水中で徐々に HAp に変化するという特性(水中転化反応)があり¹²⁾、その際 OH^- イオンを徐々に放出することから、この OH^- イオンを用いて水中の細菌、特に汚染の目安とされる大腸菌に対する殺菌作用を検討したわけである。

2. 格子イオンイオン交換体とは

水処理剤について種々の知識をお持ちの方々でも格子イオンイオン交換体 (Lattice Ion Ion-exchanger) という言葉をご存じの方は少ないであろうと思われる。実はこの言葉はイオン交換樹脂、ゼオライトのような対イオンイオン交換体 (Counter Ion Ion-exchanger) と区別するために筆者らが導入した言葉である。すなわち、ゼオライトに典型的な例をみるように、負に帯電した骨格成分イオンに対し、電気的中性条件を保つために、その孔洞内に陽イオン (対イオン) が導入され、その自由度の大きい対イオンが水溶液中の他の水和陽イオンと、水和の程度をほとんど変えないでイオン交換する対イオンイオン交換体に対し、格子イオンイオン交換体とは結晶骨格を形成している格子イオン自体が、高温、高压ならともかく、常温、常圧ではイオン交換しにくいだろうとの予想に反し、水溶液中のイオンを脱水和した形でイオン交換取り込みをするイオン交換体である。

その代表的な化合物である HAp は安定なリン酸カルシウム塩で合成も容易である。結晶構造は図 1 に示すように六方晶に属し、 a (軸) = b (軸) = $9.423(3)\text{\AA}$ 、 c (軸) = $6.880(3)\text{\AA}$ 、 $a \wedge b = 120^\circ$ 、 $a \wedge c = 90^\circ$ である。ユニットセル中にある 10 個の Ca^{2+} イオンはすべて格子イオンであるが、その内 6 個 (M2 サイトの Ca^{2+} イオンと呼ばれている) が c 軸に平行な一種のトンネルを形成し、残りの 4 個 (M1 サイトの Ca^{2+} イオンと呼ばれている) はセルの中央部に位置している。これらの格子 Ca^{2+} イオンが高温、高压下ではなく、常温、常圧下で水溶液中の陽イオンとイオン交換するとは、無機構造化学の常識では考えにくいこともあり、ほとんど着目されなかった。筆者はたまたま水溶液中の Pb^{2+} イオンが、この HAp 中の Ca^{2+} イオンと M1、M2 サイトの区別なく、常温、常圧下で容易にイオン交換するという興味ある現象を見いだした。

これを機に HAp の様々な陽イオンに対する陽イオン交換特性について検討し、以下のような結果を得ることができた^{13)–20)}。

1) 2 価陽イオンの選択性

図 1 水酸アパタイト (HAp) 結晶構造

これらの中で Sn^{2+} は同族イオンである Pb^{2+} と同様の pH = 3.0 のような塩酸性雰囲気下でもよくイオン交換除去されるが、生成物である $\text{Sn}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ は非晶質体となり、結晶質体の $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ とは全く異なる挙動を示した。この結果は同一条件下では現在まで筆者らの研究した他のいずれの 2 価陽イオン系とも異なった (pH = 3.0 という条件下では、 Pb^{2+} イオン系以外では HAp は溶解してしまう)。

2) Na^+ 、 K^+ イオンのような 1 価のアルカリ金属イオンはほとんど除去されない。

3) 3 価陽イオンのうち Al^{3+} 、 Fe^{3+} イオンはアパタイト構造を破壊する。

4) HAp 中の OH^- イオンは F^- 、 Cl^- 、 Br^- イオンとは陰イオン交換反応するが、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} などのその他の陰イオンとは常温、常圧下では反応しない。

このように、格子イオンイオン交換体である HAp の各種陽イオンに対する選択性の順序は、ゼオライトに代表される対イオンイオン交換体のそれとは異なっているため、特異な水処理用脱イオン剤として活用可能である。

3. 構造改質アパタイト

2. で述べた HAp 中の PO_4^{3-} 基を CO_3^{2-} 、 SiO_4^{4-} 基で一部置換させることは、HAp の構造柔軟性により可能である²¹⁾²²⁾。これらは構造改質アパタイトと呼ばれており、 CO_3^{2-} 基の導入は、25~100℃ のリン酸塩 (Na_2HPO_4 など) と炭酸塩 (Na_2CO_3 あるいは NaHCO_3) の混合水溶液をアンモニア水で pH = 10 に調整した後、これに Ca^{2+} 水溶液 ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ など) を滴下する方法で行われる。一方 SiO_4^{4-} 基の導入は、常温から 100℃ までは不可能であり、水熱条件下で行われる。すなわち CaO 、 Na_2HPO_4 、 SiO_2 を出発原料として 150℃ の飽和水蒸気圧下で 4 日間反応させることにより合成が可能である。

表 1 構造改質アパタイトの組成

試料名	組 成
CAp - 1	$\text{Ca}_{9.3}\text{Na}_{0.7}(\text{PO}_4)_{5.3}(\text{CO}_3)_{0.9}(\text{OH})_{1.6}$
CAp - 2	$\text{Ca}_{8.7}\text{Na}_{1.3}(\text{PO}_4)_{4.0}(\text{CO}_3)_{2.7}(\text{OH})_{1.3}$
SiAp	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{4.2}(\text{SiO}_4)_{1.7}(\text{OH})_{0.6}$

図 2 HAp および構造改質アパタイトの粉末 X 線回折図形

図3 Cd^{2+} イオンに対するCAp, HApのイオン交換等温線

図4 Hg^{2+} イオンに対するCAp, HApのイオン交換等温線

CO_3^{2-} 基の導入されたものは CO_3^{2-} 基の導入量の違いから CAp-1, CAp-2, 一方 SiO_4^{4-} 基の導入されたものは SiAp と呼ばれる。これらの組成を表1に、図2に粉末X線回折図を示す。図2より CAp-1, CAp-2 は CO_3^{2-} 基の導入量の増加に伴い、HApに見られる211, 112反射のピークが一つになり、300, 002反射のピーク位置がそれぞれ高角側、低角側にシフトした。SiApはHApと全く異なるところではなかった。

図3にCAp-2, CAp-1, HApの Cd^{2+} イオンに対する25℃での除去特性を示した。図より CO_3^{2-} 基導入量の多いCAp-2の除去特性が優れていることが判明した。また図のいずれの系でも Cd^{2+} イオンはアパタイト中の Ca^{2+} イオンと1:1のモル比、すなわち陽イオン交換反応によって除去されていることも判明した。類似の挙動は Zn^{2+} イオン系でも見いだされたが、 Hg^{2+} イオン系では図4に示すように、全体的に除去量が少なく、有意な CO_3^{2-} 基導入の効果が認められなかった。図5にはSiApとHApの Zn^{2+} イオンに対するイオン交換除去特性を比較して示した。図より明らかなようにSiApの方がHApより除去能力が優れていることが判明した。CApがHApに比較して優れた陽イオン交換特性を有するのは、 CO_3^{2-} 基は正四面体構造の PO_4^{3-} 基に比べ、構造的に平面に近いことからM2サイトの Ca^{2+} イオンだけでなく、HAp内部のイオン交換をしにくいと考えられるM1サイトにある Ca^{2+} イオンとも陽イオン交換することによると考えられる。

一方 SiO_4^{4-} 基は PO_4^{3-} 基に比べても、大きさがほとんど変わらないことからCApのように内部のM1サイトにある Ca^{2+} イオンも陽イオン交換することによるというような構造的な説明が不可能であったが、イオン水溶液中のpH値を反応前後

図5 Zn^{2+} イオンに対するSiAp, HApのイオン交換等温線

図6 SiApの純水中への溶出挙動(バッチ法)

図7 SiApの純水中への溶出挙動(カラム法)

で $\text{pH} = 5.5 \rightarrow 8.5$ のアルカリ性側へ変化させるという現象がHApの場合と異なることが判明した。このことからSiApはHApと異なる現象が水中で起きていると予想し、単に純水中で攪拌したところ、図6に示すようにPをほとんど溶出せず、CaおよびSiのみを溶出し、水溶液のpH値を $\text{pH} \approx 10.5$ に上昇させることが判明した。HApの場合はCaとPの溶出比は10:6であり、溶出量もSiApの12.5mol%程度であり、水溶液のpH値を上昇させることはなかった。またこのSiApをガラスカラムに充填し、純水を通じたところ、図7に示すようにバッチ法の結果と同様、液中にPをほとんど溶出せず、CaおよびSiを放出して最終的にHApになった¹²⁾。この現象はリン酸カルシウム系の難溶塩は、水中で最も安定なHApに変化するという「水

中転化反応¹²⁾に符合しており、これに基づいて反応式を想定すると以下ようになる。

これはバッチ法、カラム法の両者において溶出した Ca : Si の比が 10 : 6 であり、pH ≒ 10.5 を示したことによる。

しかしながら図 8 に示した SiAp と 5.10 mmol/l の Zn^{2+} イオン水溶液との反応の経時変化における水溶液中に溶出した Ca, P および Si 量を検討したところ、 Ca^{2+} イオンは水溶液中の Zn^{2+} イオンと陽イオン交換反応するために多量に溶出すること

図 8 SiAp と Zn^{2+} イオン水溶液との反応時における Ca, P, Si の溶出挙動

が認められるが、Si はほとんど溶出しなことが判明した。以上の結果より SiAp が HAp に比べて優れた陽イオン交換特性を示すのは、図 9 に示す SiAp と陽イオンとの予想反応機構により説明される。図 9 は SiAp の結晶構造を c 軸に垂直方向から見た図である。すなわち、第 1 段階は SiAp 中の M1 および M2 サイトの Ca^{2+} イオンに、水分子および水中の陽イオンが近付いてくる様子である。第 2 段階は水分子および水中の陽イオンと反応すべく、M1 および M2 サイトの Ca^{2+} イオンおよび SiO_4^{4-} イオンが活性化されている様子である。そして第 3 段階は、M1 および M2 サイトの Ca^{2+} イオンが水溶液中に遊離し、一方水溶液中の陽イオンが SiAp 中に取り込まれたことにより SiO_4^{4-} イオンが安定化し、陽イオン交換反応が終了した様子を示してある。これら一連の反応は SiAp の表面および内部で随時進行するものと考えられ、特に第 2 段階での Ca^{2+} イオンおよび SiO_4^{4-} イオンが活性化された状態となることが優れた陽イオン交換特性を示す要因であると考えられた。

4. シリカ含有アパタイトの殺菌作用²³⁾

3. の SiAp の陽イオン交換特性を検討する過程で見いだされた水中転化反応により、SiAp は純水中で徐々に HAp に変化するという性質を有し、その際に多量の OH^- イオンを放出することが判明した。この OH^- イオンを用いて水溶液中の細菌の、特に汚染の目安となる大腸菌 (K12 W3110) の殺菌作用を試みた。

細菌の消毒法として酸またはアルカリを用いる場合、酸側では解離度の高い鉱酸（塩酸、硝酸など）および有機酸（酢酸、クエン酸、乳酸など）の殺菌力はその pH に比例し、陰イオン種類にはよらず、普通の細菌は 10^{-4} M 程度の H^+ の存在 (pH = 4.0) で増殖が阻止される²⁴⁾。アルカリ類の殺菌作用も OH^- に比例し、普通の細菌は pH = 9.0 以上ではほとんど増殖しない（コレラ菌は pH = 9.6 でも増殖する²⁴⁾）ことから SiAp の利用も可能であ

図 9 SiAp と陽イオンとの予想反応機構 (M^{2+} ; 陽イオン)

表 2 試料の物性値

	HAp	SiAp	M - 511	IR - 252	IRA - 938
種類	格子イオンイオン交換体		マグネシア系吸着剤	強酸性陽イオン交換体	強塩基性陰イオン交換体
組成	前	掲	$\text{MgO} \cdot \text{XAl}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = 0 \sim 0.25$)	スチレンージビニルベンゼン共重合体	
イオン交換基	Ca^{2+}	OH^-		R - SO_3H	R - $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{OH}^-$
比	2.05	2.15	1.58	1.20	1.27
粒子径	1~10 μm		4.3 μm	350 μm	450 μm
比表面積	16.0 m^2/g	6.45 m^2/g	0.82 m^2/g	7.25 m^2/g	0.011 m^2/g
理論的水和反応	$3\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_4(\text{SiO}_4)_2 + 18\text{H}_2\text{O}$ $\rightarrow 2\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + 10\text{Ca}^{2+}$ $+ 6\text{H}_3\text{SiO}_4^- + 14\text{OH}^-$		$\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$ $\text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^-$

図10 HAp, SiAp, M-511および樹脂混合物の大腸菌に対する生菌率の攪拌時間の影響
○：HAp, ●：SiAp, ■：M-511, ▲：樹脂混合物

図11 HAp, SiAp, M-511および樹脂混合物による大腸菌懸濁液のpH変化
○：HAp, ●：SiAp, ■：M-511, ▲：樹脂混合物

表3 pH調整大腸菌懸濁液中での殺菌効果

時間 (min)	0	60	120	180
pH = 7	100 %	100 %	100 %	100 %
pH = 10	100 %	90 %	90 %	90 %
pH = 11	100 %	50 %	10 %	7 %

と思われる。

図10にSiApの大腸菌に対する殺菌作用を経過時間に対する生菌率で示した。図中の生菌率とは実験開始前の生菌数で各経過時間ごとの生菌数を割ったものである。実験開始前の菌懸濁液は、前培養した大腸菌を遠心分離機で集菌し、生理食塩水または精製水で洗浄した後、これを精製水 (300 ml) に白金耳を用いて分散させることにより得られた。実験開始前の生菌数および各経過時間ごとの生菌数は、これらの菌懸濁液を $10 \sim 10^6$ 倍希釈し、各希釈液を普通寒天を用いた平板培地中で、37℃、24時間培養することにより求められた。

殺菌力の比較物質としては、HAp (セントラル硝子 (株))、マグネシア系吸着剤の一種でその表面特性が陰イオン交換樹脂に似ている M-511 (クニミネ工業 (株))、陽イオン交換樹脂 (IR-252) と陰イオン交換樹脂 (IRA-938) との 1:1 (w/w) 混合物 (オルガノ (株)) を用いている。陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂との 1:1 (w/w) 混合物は前節で著者らが開発した、塩素系殺菌剤によらない水処理方法で最も殺菌効果の高かったものである⁶⁾⁷⁾。これらの試料の物性値を表2に示した。図10より

初発菌濃度が $3 \times 10^8 \sim 10^9$ cells/300 ml の大腸菌は、HApを除くすべての系で試料添加直後から減少し始めている。SiApにおいては他のものと比べてもその減少は著しく、生菌率は1時間後では 1×10^{-5} % に達した。M-511においてはその減少は緩やかであり、2時間後に 1×10^{-5} % に達した。樹脂の混合物は添加直後急激に減少したが、30分後 1×10^{-2} % を示し、それ以降も生菌率は減少しなかった。HApは3時間後においても76.1%の生菌率であった。SiApはこれらの比較試料に対して最も迅速で効果的な殺菌作用を示したことになる。HApで生菌数の減少が認められたのは、HApに殺菌作用があるとは考えられないことから、生きている大腸菌がHApに吸着されたことにより認められた見掛上の現象であると考えられる。果たしてSiApは大腸菌懸濁液中においても水中転化反応することにより、溶液のpHを10~11に引上げ、これにより、大腸菌をほとんど死滅させることができた。しかしながらOH⁻イオンによる塩基性化作用のみで、通常の水道水では考えられない $3 \times 10^8 \sim 10^9$

図12 SiApの大腸菌に対する予想殺菌機構

cells/300 ml の大腸菌を 1 時間後で 1×10^{-5} % の生菌率にするような強力な殺菌できるのかという疑問が残る、その確認のために NaOH を用いた参照実験を行った結果、興味深い結果が得られたのである。図 11 に示すように SiAp および M - 511 は大腸菌懸濁液に添加直後、迅速に懸濁液の pH を上昇させる。これに基づいて NaOH を用いて pH = 10 および 11 に調整した大腸菌懸濁液中の大腸菌の生菌率を検討したところ、表 3 に示すように pH = 10 では 180 分後においても 90 %, pH = 11 においては菌数の減少が認められるものの、SiAp に比べて非常に殺菌作用が低いことが判明した。

以上のことから SiAp の殺菌作用は、水溶液の塩基性化作用によることは明らかであるが、単にこれだけによるものではなく、何か別の要因があったように思われる。筆者らは図 12 に示すような殺菌機構ではないかと考えている。すなわち上記の実験では殺菌性のない HAp でも見掛け上、生菌数の減少が認められたわけであるが、SiAp は本来が蛋白質の吸着剤として使用される HAp であるために大腸菌との親和性が高い。この SiAp の周囲に集まった大腸菌に対し、SiAp の水中転化反応によって生じた OH^- イオンが攻撃することで弱体化し、さらに SiAp の粒子表面に生じた濃厚な OH^- 層が、直接大腸菌と接触することで殺菌が行われる機構である。これらの複合作用によって、塩基性化作用だけでは見られなかった高い殺菌作用が認められるのであろう。水中で同じような挙動を示す M - 511 の殺菌作用の発現が遅れるのは、M - 511 の比表面積が小さいことと M - 511 では HAp および SiAp のような大腸菌に対する親和性がほとんど認められないためであると考えられる。

5. 結 論

水酸アパタイトに代表される格子イオンイオン交換体の陽イオン交換特性を検討している中で、陽イオン交換特性の向上を目指して CAp および SiAp などの構造改質アパタイトが生まれ、さらにその陽イオン交換特性の機構を追及していく中で、SiAp は水溶液中の大腸菌に対して殺菌作用を示すことが判明した。この SiAp は HAp に比べて高い陽イオン交換特性を有するだけでなく、殺菌剤としても塩素系殺菌剤のように有害な物質を放出せず、

日常の使用に対して機械的に十分な強度を有するため、将来的に水資源の確保に期待がもてる抗菌性無機イオン交換体であるといえる。

引 用 文 献

- 1) 森田政明・洞口公俊：防菌防黴，Vol. 19, No. 10, p. 533-543, (1991)
- 2) 馬場義雄：化学と工業，Vol. 31, p. 492, (1978)
- 3) Suzuki, T. and Fan, L. T.: J. Fermentation Technol., Vol. 57, p. 578, (1979)
- 4) Symons, J. M., Beller, T. A., Arswel, J. K., Demarco, J., Kropp, K. L., Seeger, D. R., Rebeck, C. G., Slocum, C. J., Smith, B. L. and Stevens, A. A.: J. AWWA, Vol. 67, p. 625, (1976)
- 5) 大垣眞一郎：水質汚濁研究，Vol. 11, No. 5, p. 282-286, (1988)
- 6) 鈴木 喬・後藤昭二・田中龍夫：DENKI KAGAKU, Vol. 52, No. 5, p. 272-275, (1984)
- 7) 佐藤利夫・田中龍夫・岩田洋子・後藤昭二・鈴木 喬：DENKI KAGAKU, Vol. 54, No. 3, p. 269-273, (1986)
- 8) Sato, T., Kogure, M., Tanaka, T., Suzuki, T. and Ohya, H.: New Developments in Ion Exchange, p. 341-346, (1991), Kodansha (Tokyo)
- 9) Kogure, M., Sato, T., Tanaka, T. and Suzuki, T.: New Developments in Ion Exchange, p. 347-351, (1991), Kodansha (Tokyo)
- 10) 金澤孝文：無機リン化学，(1988)，講談社サイエンティフィク（東京）
- 11) 鈴木 喬：日本海水学会誌，Vol. 44, No. 3, p. 159-166, (1990)
- 12) 杉山公寿・三宅通博・鈴木 喬：Gypsum & Lime, No. 236, p. 3-11, (1992)
- 13) Suzuki, T., Hatsushika, T. and Hayakawa, Y.: J. Chem. Soc., FARADAY TRANS., Vol. 77, p. 1059, (1981)
- 14) Suzuki, T., Hatsushika, T. and Miyake, M.: J. Chem. Soc., FARADAY TRANS., Vol. 78, p. 3605-3611, (1982)
- 15) Suzuki, T., Ishigaki, K. and Miyake, M.: J. Chem. Soc., FARADAY TRANS., Vol. 1, No. 80, p. 3157-3165, (1984)
- 16) 谷沢善明・沢村邦夫・鈴木 喬：電気化学，Vol. 56, p. 864, (1988)
- 17) 鈴木 喬：水処理技術，Vol. 15, No. 4, p. 41, (1989)
- 18) Tanizawa, Y. and Suzuki, T.: J. Chem. Soc., FARADAY TRANS., Vol. 86, p. 4025-4029, (1990)
- 19) 鈴木 喬：表面，Vol. 29, No. 11, p. 918-924, (1991)
- 20) 鈴木 喬：Adsorption News, Vol. 5, No. 1, p. 1-6, (1991)
- 21) 三宅通博・望月公寿・長山洋治・鈴木 喬・小林 均：Gypsum & Lime, No. 217, p. 3-6, (1988)
- 22) Miyake, M., Watanabe, K., Nagayama, Y., Nagasawa, H. and Suzuki T.: J. Chem. Soc., FARADAY TRANS., Vol. 86, p. 2303-2306, (1990)
- 23) Sugiyama, K., Suzuki, T. and Satoh, T.: J. Antibact. Antifung. Agents, Vol. 23, No. 2, p. 67-71, (1995)
- 24) 秋葉朝一郎・桑原章吾：薬学領域の病原微生物学，(1982)，南山堂（東京）