報 文

高純度オレイン酸より合成された非イオン
界面活性剤水溶液の基本物性四方 周二^{*1}・遠藤由紀子^{*2}・加藤 直^{*1}・清宮 懋^{*1}・
岩橋 楨夫^{*2}・木寺 洋介^{*3}・鈴木 正夫^{*3}^{*1} 東京都立大学理学部化学科 (〒192-03 八王子市南大沢 1-1)^{*2} 北里大学理学部化学科 (〒228 相模原市北里 1-15-1)^{*3} 日本油脂株式会社油化学研究所 (〒660 尼崎市大浜町 1-56)Fundamental Properties of Aqueous Solutions of Nonionic
Surfactants Prepared from Oleic Acid of High PurityShuji YOMO^{*1}, Yukiko ENDO^{*2}, Tadashi KATO^{*1}, Tsutomu SEIMIYA^{*1},
Makio IWAHASHI^{*2}, Yosuke KIDERA^{*3}, and Masao SUZUKI^{*3}^{*1} Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University
(1-1 Minamiohsawa, Hachioji-shi, Tokyo, 〒192-03)^{*2} Department of Chemistry, Faculty of Science, Kitasato University
(1-15-1 Kitasato, Sagami-hara-shi, 〒228)^{*3} Oleochemical Research Laboratory NOF Corporation
(1-56 Ohama, Amagasaki-shi, 〒660)

Abstract : Fundamental properties such as micellar weight, critical micelle concentration and cloud point were determined for aqueous solutions of polyoxyethylene(20) sorbitan monooleate (POESO) and polyoxyethylene(*n*) oleyl ether [POEOE and POE(10)OE for *n*=20 and 10, respectively] recently prepared from oleic acid of high (>99%) and low purity. HPLC analysis and measurement of hydroxy value were conducted to clarify the distribution of the oxyethylene chain. For POESO and POEOE, no significant correlation between the above properties and oleic acid purity could be found. For POE(10)OE, however, the cloud point was higher for greater purity. This was confirmed by the temperature dependence of light scattering intensity.

Key word : oleic acid, surfactant, micelle, HPLC, light scattering, cloud point

1 緒 言

オレイル基を含む界面活性剤は、従来から工業分野において広く利用されている。しかし従来の製品は、色相、臭気、安定性、安全性の品質面が不十分であり、さらに多成分の脂肪酸から成る純度の低い工業用オレイン酸(純度約60%)を原料として合成されていることに由来する著しい純度の低さのために、医薬品、化粧品、エレクトロニクス等の分野へ応用する上で問題があった。このような状況下で、最近純度が99%以上のオレイン酸を原料とした高品質な界面活性剤が開発され、その機能性が注目されている。

これまでに、原料の高純度オレイン酸については種々

の基礎的な物性の解析が行われているが^{(1)~(8)}、その誘導体である界面活性剤については、基本的な物性がほとんど測定されていない。そこで本研究では、これらの界面活性剤の中から、医薬品や化粧品分野において利用性の高いポリオキシエチレンソルビタンオレイン酸エステル(POESO)と親水基の構造がより単純なポリオキシエチレンオレイルエーテル(POEOE)を選び、その水溶液について、基本的な物性である臨界ミセル濃度(cmc)およびミセル会合数の決定を行った。また後者については、更に無機塩(NaCl)の存在下における曇り点および光散乱強度の温度依存性についても調べた。

連絡者：加藤 直

2 実 験

2・1 試 料

実験に用いた試料とそれらの略号を Table 1 に示す。POESO および POEOE 共に、日本油脂(株)製の原料オレイン酸純度が異なるもの(99%以上, 86.7%, 71.9%)と、2種の従来品(オレイン酸の純度約60%)を用いた。また比較のため、ポリオキシエチレンステアリ

Table 1 Samples Used in the Present Study.

Compound	Purity of oleic acid (%)	Abbreviation
Polyoxyethylene(20) sorbitan mono-oleate	>99	POESO-99
	86.7	POESO-85
	71.9	POESO-70
	59.6	POESO-60A
	59.4	POESO-60B
Polyoxyethylene(20) oleyl ether	>99	POEOE-99
	86.7	POEOE-85
	71.9	POEOE-70
	59.4	POEOE-60
Polyoxyethylene(10) oleyl ether	>99	POE(10)OE-99
	86.7	POE(10)OE-85
Polyoxyethylene(30) oleyl ether	86.7	POE(30)OE-85
Polyoxyethylene(20) stearyl ether	—	POESE

ルエーテル〔日光ケミカルズ(株)製〕についても測定を行った。

溶媒の水は、蒸留水を Mili-Q Labo 純水製造装置 (Millipore)に通したものをを用いた。また上記の試料の酸化を防止するため、窒素ガスをバブリングすることにより溶存酸素の除去を行った。

Table 2 に原料のオレイン酸のガスクロマトグラフィーによる分析結果を示す(X:Yは、脂肪酸の炭素の数Xと二重結合の数Yを表す)。

2・2 表面張力測定

表面張力の測定は Wilhelmy 法により行った。プレートには白金(周囲長 48.0 mm)を用い、窒素雰囲気下で行った。使用した溶媒の水については、24 h にわたって表面張力が $72.3 \pm 0.1 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ に保たれていることを確認した。試料溶液の測定は一定の表面張力に達するまで続けたが、24 h 以上経過しても一定値に達しない場合は、その間の最小値を測定値とした。

2・3 光散乱測定

光散乱強度は、He-Ne レーザー (NEC GLG5601, 15 mW) を光源とした自作の装置⁹⁾を用いて測定した。試料溶液は、Sylfil-MF (孔径 0.22 μm , Nuclepore) と Milex VV25 (孔径 0.1 μm , Millipore) を通した後直接試料セル (12 mm $\times$ 16 mm $\times$ 16 mm, 石英製) に導いた。屈折率の濃度勾配は、示差屈折計 (大塚電子 DRM1020) を用いて測定した。

2・4 HPLC 分析条件

2・4・1 ソルビタンオレート (POESO の原料)

装置: (株)島津製作所製 LC-10, カラム: CHEM-COSORB 5-ODS-H (4.6 mm $\times$ 250 mm), 移動相: 2-

Table 2 Composition of Oleic Acid Used for the Synthesis of POESO and POEOE (%).

X:Y	POESO-99 POEOE-99	POESO-85 POEOE-85	POESO-70 POEOE-70	POESO-60A	POESO-60B POEOE-60
10:0					0.1
12:0					0.2
14:0				2.6	3.1
14:1					1.7
15:1					0.2
16:0	0.2	1.5	2.1	3.6	4.5
16:1		1.0	3.3	6.4	6.9
17:1		0.8	1.5	1.3	1.3
18:0		1.5	1.2	1.1	1.2
18:1, <i>cis</i> -n9	99.4	86.7	71.9	59.6	59.4
18:1, isomer		5.2	13.2	22.1	10.7
18:2	0.4	3.0	6.2	0.8	7.5
18:3		0.2	0.5		2.2
20:1		0.1	0.1	0.6	0.3
others				1.9	0.7

プロパノール/メタノール (グラジエント), 検知: UV (220 nm), 流速: 0.5 cm³/min, 温度: 25℃, 試料容量: 0.07 cm³, 試料濃度: 0.3%

2・4・2 POEOE

装置・カラム: 前項と同じ, 移動相: アセトニトリル/水=90/10 (vol/vol), 検知: UV (210 nm), 流速: 1.0 cm³/min, 温度: 40℃, 試料容量: 0.05 cm³, 試料濃度: 0.5%

2・5 GC 分析条件

装置: (株)島津製作所製 GC-9A, カラム (キャピラリー): SP-2560 (100 mm×0.25 mm), スペルコ社製

2・6 ヒドロキシル価の測定

ヒドロキシル価の測定は, 基準油脂分析試験法 2.4.9.2-83 (日本油化学協会編) によった。

3 結 果

3・1 POESO

Fig. 1 に表面張力-濃度曲線の例を示す。測定濃度が非常に低いため測定値のばらつきが大きい, 屈曲点を与える濃度, すなわち cmc が, 原料オレイン酸純度により異なることがわかる。Table 3 にこれらの結果から求めた cmc の値を示す。原料オレイン酸純度が高い程 cmc が高く, また予想されるように, 従来品の値は文献値に近い。

希薄なミセル溶液における光散乱強度は, ミセル分子量 M と次式で関係づけられる¹¹⁾。

$$\frac{H(c-c_0)}{R-R_0} = \frac{1}{M} + 2B(c-c_0)$$

$$H \equiv \frac{4\pi^2 n^2}{\lambda^4 N_A} \left(\frac{dn^2}{dc} \right) \quad (1)$$

ただし R および R_0 はそれぞれ cmc 以上および cmc における光散乱強度 (Rayleigh 比), c および c_0 はそ

Fig. 1 Surface Tension vs. Surfactant Concentration for POESO-99 (○) and POESO-60B (●) at 25℃.

Table 3 Critical Micelle Concentrations (cmc), Micellar weights (M), Aggregation Numbers (N), and Ester Compositions (%) for Different Samples of POESO.

	POESO-99	POESO-85	POESO-70	POESO-60A	POESO-60B	Literature ¹⁰⁾
cmc/10 ⁻⁵ g·cm ⁻³	6	3	2	2	2	1.3
cmc/10 ⁻⁵ M	4.3	2.1	1.5	1.5	1.5	1.0
$M/10^5$	1.34±0.08	1.33±0.08	1.16±0.12	1.13±0.06	1.06±0.14	
N	103±6	101±6	89±10	86±6	81±10	
Sorbitan monoester	21	30	26	22	21	
Sorbide monoester	18	10	13	2	6	
Sorbitan diester	29	32	27	38	35	
Sorbide diester	9	8	10	5	6	
Sorbitan triester	20	17	20	27	26	
Sorbitan tetraester	3	3	4	6	5	
Sorbitan monoester + Sorbide monoester	39	40	39	24	27	

れぞれ重量濃度 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) で表した界面活性剤濃度および cmc, n は屈折率, λ は入射光の波長, N_A はアボガドロ数, B は浸透圧の第2ビリアル係数である。Table 3 に式 (1) の左辺の $c-c_0$ に対するプロット (Debye プロット) の切片より求めた平均ミセル分子量 M および平均会合数 N を示した。この表から、原料オレイン酸純度が高いほどミセル会合数が多いことがわかる。

次に HPLC を用いて各試料のエステル組成比の分析を行った結果を Table 3 に合わせて示す。モノエステルの含量に注目した場合 (表の最下段を参照), POESO-99, POESO-85, POESO-70 については大きな違いはないが、従来品の POESO-60A および POESO-60B については、モノエステルの比率が小さく、ジエステルやトリエステル等の比率が高いことがわかる。

3.2 POEOE

3.2.1 EO 付加モル数

Fig. 2 に液体クロマトグラムの一例を示す。EO 付加モル数に分布があるため、対応するピークはブロードなものとなっている。またオレイル基よりもリノレイル基の方が UV 感度が高いため、その含量に比してリノレイルエーテルのピークが大きくなっている。Table 4 には用いた試料のヒドロキシル値と、これより見積もった平均 EO 付加モル数 n を示す。Fig. 3 は HPLC の最大ピークの溶出時間を Table 4 の n の値に対してプロットしたものである。溶出時間が平均 EO 付加モル数にほぼ比例していることから、Table 4 に示した値は妥当なものと思われる。

Fig. 2 Separation of POEOE-99 by HPLC.
Column : CHEMOCOSORB 5-ODS-H (4.6 mm $\times$ 250 mm)
Eluent : acetonitrile/water=90/10 (vol/vol)
Flow rate : 1.0 cm^3/min
Column temperature : 40°C
Detection : UV (210 nm)
Peak component : 1, solvent ; 2-6, polyethylene glycol ; 7, POE linoleyl ether ; 8, POEOE ; 9, oleyl alcohol

3.2.2 cmc およびミセル分子量

表面張力およびミセル分子量の測定は、EO 平均付加モル数が約 20 の試料について行った。POEOE は POESO よりも更に cmc が低いいため、測定値のばらつきはより大きくなり、cmc について従来品と有意な差を見いだすことは困難であった。ただし文献値¹²⁾ ($2.9 \times 10^{-5} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} = 2.5 \times 10^{-6} \text{ M}$) と比較するとどの試料の cmc も約 1 けた低いことがわかった。なお参考のため付記すると、同じ文献のポリオキシエチレン (20) ステアリルエーテルの cmc は $4.6 \times 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{dL}^{-1}$ ($= 4.6 \times 10^{-5} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} = 4.0 \times 10^{-5} \text{ M}$) と記載されており、この値は疎水鎖長がより短いポリオキシエチレン (21) セチルエーテルの文献値¹³⁾ $3.9 \times 10^{-6} \text{ M}$ に比べて 1 けたも大きい。

Table 5 に POEOE-99 と POEOE-70 について、Debye プロットより求めたミセル分子量および会合数を示す。POEOE-60 については測定を行っていない。しかし Table 2 の結果からわかるように、POEOE-99 と POEOE-70 では原料オレイン酸の純度は大きく異なっており、光散乱の測定誤差 (屈折率の濃度勾配の誤差も

Table 4 Hydroxyl Value and Mean Number of EO Units (n).

Sample	Hydroxy value (mgKOH/g)	n
POEOE-99	50.5	19.2
POEOE-85	50.4	19.2
POEOE-70	49.9	19.5
POEOE-60	50.3	19.3
POE(10)OE-99	76.8	10.5
POE(10)OE-85	79.2	10.0
POE(30)OE-85	34.6	30.8

Fig. 3 Retention Time of HPLC vs. Mean Number of EO Units for POEOE-99 (○) and POEOE-85 (●).

Fig. 4 Cloud Point vs. NaCl Concentration for POEOE-99 (○), POEOE-60 (△), and POESE (▲). Surfactant concentration is 0.02 g·cm⁻³.

Fig. 5 Temperature Dependence of Light Scattering Intensity for POEOE-99 (○), POEOE-60 (△), and POESE (▲). Concentrations of surfactant and NaCl are 0.02 g·cm⁻³ and 5M, respectively.

Table 5 Micellar Weights (M) and Aggregation Numbers (N) for Different Samples of POEOE Determined by Using Light Scattering.

Samples	$M/10^5$	N
POEOE-99	1.22 ± 0.09	106 ± 8
POEOE-70	1.25 ± 0.07	109 ± 6

含まれる)を考慮すると、会合数についても原料オレイン酸純度との相関を見いだすのは困難である。

3・2・3 曇り点および光散乱強度の温度依存性

EO 平均付加モル数約 20 の試料について、曇り点を添加塩 (塩化ナトリウム) 濃度に対してプロットしたものを Fig. 4 に示す。塩を添加しない場合には、常圧下では曇り点が観測されなかった。比較のため同じ EO 付

Fig. 6 Temperature Dependence of Light Scattering Intensity for POE(10)OE-99 (○) and POE(10)OE-85 (●). Concentrations of surfactant and NaCl are 0.002 g·cm⁻³ and 1M, respectively. The arrows indicate the cloud points of these samples.

加モル数のステアリルエーテルについての結果も示してある。図から純度および飽和・不飽和による差は非常に小さいことがわかる。

Fig. 5 に同じ試料の 5M NaCl 水溶液における光散乱強度の温度依存性を示した。いずれの試料も 35°C 付近で散乱強度の増大が見られるが、POEOE-99 は POEOE-60 やステアリルエーテルに比べて立ち上がり方がより鋭いことがわかる。

次に、EO 平均付加モル数約 20 のものと比べてより大きなミセルを形成すると考えられる、EO 平均付加モル数約 10 の試料について調べた。Fig. 6 に曇り点および光散乱強度の温度依存性を示す。これらの結果から、原料オレイン酸純度 99% の試料の方が曇り点は高く、

また散乱強度が上昇し始める温度も高いことがわかる。

4 考 察

4.1 POESO

Table 3の結果は、原料オレイン酸の純度が高い試料ほどcmcが高く、かつ会合数が多いことを示している。一方同じ表に示したエステル組成分析結果より、従来品にはモノエステル以外のジエステルやトリエステル等が多く含まれていることがわかる。これらの比率が高くなると界面活性剤のHLBが低くなるため、cmcが低くなることが予想される。一方ミセル内の界面活性剤分子のパッキングの点から、ジエステルやトリエステルはあまり大きな会合数のミセルを形成できないと考えられる。Table 3の結果はこれらの予想と一致していることから、これらの試料による差は、必ずしも原料オレイン酸の純度による差とはいえず、エステル組成の差に起因している可能性が高い。

4.2 POEOE

Table 5およびFig. 4の結果は、EO平均付加モル数20の試料のミセル会合数や塩化ナトリウムを添加したときの曇り点に関して、原料オレイン酸純度との有意な差を見いだすのは困難であることを示している。

非イオン界面活性剤の場合、一般に光散乱強度は曇り点からある程度以上離れると、ほとんど温度依存性を示さず、ある温度 T_s を越えると温度の上昇と共に急激に増大する¹⁴⁾。HLBが大きな界面活性剤の場合、 T_s はかなり曇り点に近く、また散乱強度の増大は必ずしも会合数の増大を意味しない。一方HLBが小さい界面活性剤の場合、 T_s は臨界組成近傍では曇り点より30~35度低い温度であり、この温度を越えるとミセル会合数は急激に増大する¹⁵⁾。

以上のことを考慮すると、Fig. 5において原料オレイン酸純度99%の試料の T_s での散乱強度の立ち上がりが比較的鋭いことは、高純度であることに起因していると考えられる。また平均付加モル数10の試料についての比較結果(Fig. 6)は、原料オレイン酸純度99%の試料の方が、同85%の試料に比べてミセルが成長しにくいことを示している。原料オレイン酸の分析結果(Table 2)を比較すると、85%の試料は炭素鎖長がより短い脂肪酸の含有量が高い。また同じ炭素数18で比較した場合、85%の試料は異性体の含有量が高く、二重結合の数が多いものも含まれている。ミセル内のパッキングを考慮すると、cis体よりもtrans体の方がミセル成長に有利と考えられるが、一方炭素鎖長が短いものや二重結合の数が多いものはミセル成長を抑制すると思われる。結果的には前者の寄与がより大きくなったものと解釈される。

5 総 括

親水基は工業的に広く利用されている従来の製品相当の広い分布を持ち、疎水基としては純度の異なるオレイル基を含む界面活性剤を合成して、その水溶液についてcmc、ミセル会合数、曇り点等の基本的な物性を調べた。POESOについては純度による差がみられたが、この差はオレイル基の純度よりもエステル組成の差によるものと考えられた。実際EO付加モル数の20のPOEOEについてはオレイル基の純度との相関を見いだすのは困難であった。ただし散乱強度の温度依存性にはわずかな差が見られた。これに対してEO付加モル数10の試料では、曇り点および散乱強度の温度依存性に大きな差が見られた。このことは、より大きな集合体が形成されるような条件下では基本的な物性にも顕著な差が現れることを示唆している。なお、高純度オレイン酸およびオレイルアルコールを原料として得られる界面活性剤は、色相安定性や酸化安定性、安全性等の品質については従来品に比べて格段に優れており¹⁶⁾、乳化・可溶性も従来品とはかなり異なる^{17),18)}ことを付言しておく。

(受付: 1997年1月9日, 受理: 1997年5月6日)

文 献

- 1) M. Suzuki, T. Ogaki, K. Sato, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **62**, 1600 (1985).
- 2) M. Kobayashi, F. Kaneko, K. Sato, M. Suzuki, *J. Phys. Chem.*, **90**, 6371 (1986).
- 3) K. Sato, M. Suzuki, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **63**, 1356 (1986).
- 4) N. Hiramatsu, T. Inoue, M. Suzuki, K. Sato, *Chem. Phys. Lipids*, **51**, 47 (1989).
- 5) M. Iwahashi, Y. Yamaguchi, T. Kato, T. Horiuchi, I. Sakurai, M. Suzuki, *J. Phys. Chem.*, **95**, 445 (1991).
- 6) H. Maeda, Y. Eguchi, M. Suzuki, *J. Phys. Chem.*, **96**, 10487 (1992).
- 7) M. Iwahashi, N. Hachiya, Y. Hayashi, H. Matsuzawa, M. Suzuki, Y. Fujimoto, Y. Ozaki, *J. Phys. Chem.*, **97**, 3129 (1993).
- 8) M. Iwahashi, M. Suzuki, M.A. Czarnnecki, Y. Riu, Y. Ozaki, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91**, 697 (1995).
- 9) T. Kato, S. Anzai, T. Seimiya, *J. Phys. Chem.*, **94**, 7255 (1990).
- 10) M.J. Shick, "Nonionic Surfactants", Marcel Dekker (1967) p. 481.
- 11) 例えば P. Kratochvil, "Classical Light Scattering from Polymer Solutions", Elsevier (1987).
- 12) P. Becher, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1675 (1959).
- 13) P.H. Elworthy, C.B. Macfarlane, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 907.
- 14) R.H. Ottewill, C.C. Storer, T. Walker, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 2796 (1967).
- 15) T. Kato, S. Anzai, S. Takano, T. Seimiya, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1**, 85 2499 (1989).
- 16) 鈴木正夫, *Fragrance Journal*, **23**, 105 (1995).
- 17) 阿部正彦, 高坂健一, 吉原慶一, 荻野圭三, 齊藤晃一, 鈴木正夫, *色料*, **68**, 135 (1995).
- 18) 高坂健一, 吉原慶一, 平野芳和, 酒井秀樹, 齊藤晃一, 鈴木正夫, *阿部正彦, 材料技術*, **13**, 279 (1995).

[報文]

高純度オレイン酸より合成された
非イオン界面活性剤水溶液の基本物性四方 周二^{*1}・遠藤由紀子^{*2}・加藤 直^{*1}・清宮 戀^{*1}岩橋 槇夫^{*2}・木寺 洋介^{*3}・鈴木 正夫^{*3}^{*1} 東京都立大学理学部化学科 (〒192-03 八王子市南大沢 1-1)^{*2} 北里大学理学部化学科 (〒228 相模原市北里 1-15-1)^{*3} 日本油脂株式会社油化学研究所 (〒660 尼崎市大浜町 1-56)

高純度 (99% 以上) オレイン酸を原料として最近合成されたポリオキシエチレン (20) ソルビタン酸エステル (POESO) とポリオキシエチレン (n) オレイルエーテル [$n=20$ および 10 に対してそれぞれ POEOE および POE (10) OE と略す] の水溶液について、ミセル分子量、臨界ミセル濃度、曇り点等の基本的な物性を測定した。またオキシエチレン鎖の分布を調べるために HPLC 分析およびヒドロキシル価の測定を行った。POESO および POEOE については、上記の物性と原料オレイン酸の純度との相関は顕著には見られなかった。POE (10) OE については、純度が高い試料の方が曇り点が高いことがわかり、このことは光散乱強度の温度依存性からも裏付けられた。

(連絡者: 加藤 直) Vol. 46, No. 8, 873 (1997)

[報文]

アルキルトリメチルアンモニウム臭素化物による
リポソーム膜崩壊機構小出 操^{*1}・宇川 仁太^{*2}・豊嶋 俊薫^{*2}・太垣和一郎^{*2}・玉垣 誠三^{*2}^{*1} ライオン株式会社研究開発本部薬品研究所 (〒256 神奈川県小田原市田島 100)^{*2} 大阪市立大学工学部生物応用化学科 (〒558 大阪府大阪市住吉区杉本 3-3-138)

ジパルミトイルホスファチジルコリンが形成するリポソームに内封したカルボキシフルオレセイン (CF) の膜透過性は、長鎖アルキルトリメチルアンモニウム臭素化物 (ATAB) の添加により促進され、その程度は ATAB の濃度や炭化水素鎖長に依存した。C₈ や C₁₀-TAB は、ほとんどあるいは全く CF の放出活性を示さなかったが、C₁₂ や C₁₄-TAB は、それらの濃度の増加につれて放出活性も増大した。特に興味深いのは、C₁₆ や C₁₈-TAB であり、特異的な活性を示した。即ち、両者は CF の放出を低濃度では顕著に促進し、一方、高濃度では防止した。光散乱測定や示差走査熱量分析によって、CF の放出機構を推定した。更に、膜構成成分としてグリシルリチン酸やそのメチルエステルを含んだリポソームの調製や崩壊性についても検討を加えた。

(連絡者: 小出 操) Vol. 46, No. 8, 879 (1997)