[*Nippon Nôgeikagaku Kaishi* Vol.58, No.2, pp.161~168, 1984]

Gypsophila paniculata L. サポニンの起泡性と乳化性

山野善正, 合谷祥一, 中山幸子

(香川大学農学部食品学科)

昭和58年9月7日受理

Foaming Power and Emulsifying Properties of *Gypsophila paniculata* L. Saponin

Yoshimasa YAMANO, Shoichi GOHTANI and Sachiko NAKAYAMA

Department of Food Science, Kagawa University,

Ikenobe, Miki-cho, Kagawa 761-07

The physical properties and stability of foam and emulsion in the solution of *Gypsophila paniculata* L. saponin were studied. Large bubble was observed in the aqueous solution with saponin below 0.04% and small creamy bubble was obtained in the solution with saponin above 0.05%. The maximum foam volume was obtained in solutions containing 0.04% saponin, and the stability of the foam decreased gradually with increased saponin content. Minimal surface tension was observed in aqueous solutions with 0.08% saponin.

O/W emulsion was obtained in a water-kerosine (1:1) system, and greater stability was obtained from the emulsion prepared by dissolving saponin in water than that prepared by dispersing saponin in kerosine. The stability of the emulsion stood at 25°C and centrifuged increased with increased saponin content. The higher the saponin content, the smaller the droplets observed in emulsions with saponin concentrations up to 0.05%. A constant droplet size was observed in emulsions with saponin above 0.05%. Both the electrical conductivity of aqueous saponin solution and that of water-kerosine emulsion with saponin increased linearly with saponin content, and an increase in ratio of conductivity of emulsions to saponin content was one-third of the aqueous solution. The conductivity of the emulsion decreased with an increase in oil phase content.

Very high foaming power was observed in the water-kerosine (1:1) system with saponin above 0.2%. In the sample containing saponin at less than 0.1%, the volume of the emulsion layer decreased while the volume of the water layer increased during aging. The emulsion volume was very small in samples with saponin above 0.2%, and the volume of emulsion increased during aging, while foam volume decreased.

(Received September, 7, 1983)

緒 言

サポニンはステロイドまたはトリテルペンの配糖体の一種で植物界に広く分布し^(1,2), 生理的作用として抗炎症, 抗菌, 脂質代謝促進, 溶血および魚毒作用, 昆虫の生長阻害⁽¹⁻⁷⁾等が知られており, これらには人体にとって有害な作用も含まれているが, 近年, 体内ではむしろ有用な効果のみが現れると解釈され薬用として供されているようである。これらの作用はサポニンの化学構造による両親媒性に由来する界面活性に帰せられると考えられる。この両親媒性のため, サポニンは起泡性^(1,2,7-9)

および乳化性を有することから泡沫性消火剤および洗浄剤⁽¹⁰⁾としても用いられるが, サポニンの界面活性に関する基礎的・応用的研究は意外と少なく, わずかに, ニコチンで乳化したケロシン油またはキシレン-水系のエマルジョンの安定性に対する諸界面活性物質の効果をみた報告⁽¹¹⁾があるが, これでも, 出所不明のサポニンと天然ガム類やレシチンについてエマルジョン粒子の大きさを比べているにすぎない。筆者らは, モノグリセライド⁽¹²⁾や大豆リン脂質⁽¹³⁻¹⁷⁾などの食品系物質の界面活性やエマルジョンの安定性について一連の研究を行い興味ある結果を得ているが, 今回は *Gypsophila paniculata*

L. から精製されたサポニンの起泡性, 泡沫安定性, エマルジョンの安定性, 粒度分布, 電導度およびエマルジョンと泡沫の相互作用について検討した結果について報告する。

実験方法

1. 試料 サポニンは *Gypsophila paniculata* L. (コゴメナデシコ) から精製した Merck 社製の Saponin white pure (Art 7695) を用いた。これは Khorlin ら⁽¹⁸⁾によるとトリテルペン系サポニンであり, 糖部分にカルボキシル基を有するグルクロン酸を1残基含んでいるのが特徴である。水はイオン交換後蒸留した純水 (電導度 $1.57 \mu\text{S}/\text{cm}$) を, また, 油相としては半井化学薬品製ケロシン⁽¹⁴⁾を用いた。

2. 方法 サポニン水溶液の起泡性は, 15 g サポニン水溶液を内径 3 cm 高さ 10 cm の標本管中で西独 Hansen 社製 TD 型 Ultra Turrax 高性能ディスペンサー (10N 型二重円筒, 15,000 rpm, 1 分) により起泡させ, そのまま 25°C 恒温下で分離する水層と泡層の高さで表し, 安定性はそれらの経時変化により判定した。

分散は, 全量 30 g の水-ケロシン系試料を内径 3 cm 高さ 10 cm の標本管に秤取し, 上述のディスペンサー (15,000 rpm, 2 分) により行った。油性色素 (スーダニン IV) による色素法および連続相による希釈法⁽¹²⁾によって乳化型を調べたところ, O/W 型であった。乳化安定性には, クリーミングに対する安定性, すなわち, 乳化直後エマルジョンを内径 8 mm の標本管に移し 25°C 恒温槽中に静置し分離してくる水層の容量の全容量に対する割合 (%) で表す方法 (静的法)⁽¹²⁾ および, 遠心管に入れたエマルジョンを 25°C で一定時間遠心分離し, 分離した油の重量の全重量に対する割合 (%) で表す方法 (動的法)^(12,13) を用いた。

エマルジョン生成に伴う泡沫の起泡性と安定性は, 25°C 恒温下で分離する泡層, 水層の高さで表した。

表面張力は, 協和科学製 CBVP 式 Wilhelmy 型表面張力計 A-3 型を用い, ガラスプレートにより 25°C で測定した。エマルジョンの粒度は, 調製直後の試料のエマルジョン相を 100 倍に希釈して, ホールスライドガラスに滴下しカバーガラスでおおって顕微鏡 (400 倍) にセットし, それから得られる画像をコンピューターにより解析 (イメージアナライザ, 日本レギュレーター) することにより測定し, 結果を粒径に対する頻度 (百分率) で

表し, 併せて平均粒径も求めた。

サポニン水溶液およびエマルジョンのエマルジョン相の電気伝導度は, 25°C で CM-15 A 電導度計 (東亜電波) により測定した。

結果

1. サポニン水溶液の泡沫安定性

サポニン濃度 0.03 および 0.1% の水溶液の泡層と水層の経時変化を Fig. 1 に示した。どちらの場合も, 泡沫生成直後 10 分まで泡層はやや急激に減少し, 水層量は急激に増加し, それ以後は, 泡層量は漸減, 水層量は漸増した。これらの増減は泡層と水層で対応した。また,

Fig. 1. Stability of Saponin Foam Prepared from 15 g of Aqueous Solution (Left, 0.03; Right, 0.1%) by Using a Hansen High Performance Dispenser (West Germany), Presented in Terms of the Change in Layer Heights of Foam and Water during Aging in Glass Tube in 25°C .

Fig. 2. Relation between Foam Volume Prepared from 15 g of Aqueous Saponin Solution and Saponin Content. Aging was conducted for 24 hr (○, 0; ⊙, 3; ●, 24 hr) at 25°C .

0.03% の試料のほうが泡層量が多く起泡性が高いことがわかる。

そこで、起泡性および安定性に対するサポニン濃度の影響をみるために、サポニン濃度 (0.005~5%) に対する泡層の高さの経時変化を調べ、結果を Fig. 2 に示した。0.005% では泡沫はほとんど形成しなかった。生成した泡沫はサポニン濃度 0.04% 以下では粗く大きな粒径であったが 0.05% 以上では、粒径は小さくなりクリーム状の泡沫となった。サポニン濃度が 0.04% まで極端に増大するが (調製直後で 86 mm), さらにサポニン濃度が増すと急激に低下し、0.1% 以上の濃度で一定 (37±2 mm) になった。泡形成 3 時間後の場合もほぼ同様であった。しかし、24 時間後の場合は、サポニン濃度 0.1% 以上で濃度の上昇とともに泡沫量が減少し、3% 以上ではほとんど消滅した。これは、サポニン濃度が高くなるとサポニンの泡沫の安定性が悪くなっていることを示している。

2. サポニン濃度と表面張力

サポニン水溶液の濃度に対する表面張力の変化を Fig. 3 に示した。表面張力は、サポニン濃度の増加とともに急激に低下し、0.08% 付近で最小値 (45 mN/m) となり (Fig. 3 a), それ以上の濃度ではわずかに増大し、1.0% で 47 mN/m となった (Fig. 3 right)

3. エマルションの安定性に対するサポニン添加方法の影響

サポニンを全量に対して 0.01, 0.05, 0.1% それぞれ水あるいはケロシンにあらかじめ溶解あるいは分散した後、水-ケロシン 1:1 の割合で前述の方法で乳化し、エ

Fig. 3. Surface Tension of Aqueous Saponin Solution Determined with Wilhelmy-Type Surface Tensiometer at 25°C.

Fig. 4. Effect of Dispersing Medium of Saponin on the Stability of Water-Kerosine (1:1) Emulsion Presented in Terms of Water Separating Ratio (%) Resulting from Creaming at 25°C. Saponin was dissolved in water (O, 0.01; ●, 0.05; ●, 0.1%) and dispersed in kerosine (Δ, 0.01; ▲, 0.05; ▲, 0.1%) before emulsifying.

マルションを調製し、静的法によって測定した水層分離率を Fig. 4 に示した。同じサポニン濃度の場合、油に分散させた場合よりも水に溶解させた場合のほうが水層分離率が低く、安定性が高いことがわかる。この結果は、レシチンの場合⁽¹³⁾と同様であり、この結果から、以後の実験は、より安定なエマルションを生成する水にサポニンをあらかじめ溶解した場合について行った。

Fig. 5. Stability Change of Water-Kerosine (1:1) Emulsion with Saponin Content during Aging for 3 (O) and 6 (●) hr.

4. エマルションの静的安定性と動的安定性

Fig. 5 に, 静的法による水層分離率をサポニン濃度に対して, 調製後3および6時間の値の変化で示した. サポニン濃度の増加とともに下に凸の曲線を描きながら水層分離率は低下し, エマルションの安定性が増大した. 後述するように, 0.2% 以上では泡沫体積が極端に大きくなるため, エマルションの安定性の指標としての水層分離率は測定できなかった.

動的法によるエマルションからの油分離率を求めるために, エマルションを遠心分離したところ, モノグリセライドやレンチンの場合とは異なった様相を示した. すなわち, モノグリセライドやレンチンの場合, それぞれのエマルションを遠心分離すると図 (Fig. 6 left) に示したように最下層に水, その上にエマルション, 最上層にエマルションの破壊により生じた油と分かれるので, 油層の重量%によりエマルションの安定性を求める方法を採用した. しかし, サポニンを遠心分離すると, 白濁したエマルション層の上に半透明のゼリー状の層が現れ (Fig. 6 right), 試料により油の量はこのゼリー層の量とほぼ反比例して変化した. また, 遠心分離後放置しておくと, ゼリー層は徐々に白濁し, エマルション層と同じ様相を示した. 今回は, 遠心分離直後の分離した油の重量%を測定し, 安定性の指標とした (Fig. 7). 加速度が低く (3700 g) でも高く (10, 100 g) でも, サポニン濃度の増加とともに, 油分離率は指数関数的に低くなった. サポニン濃度が低い (0.05% 以下) と, 重力加速度の強さに対して油分離率は大きく変化し, 0.1% においては, 実験した重力加速度の範囲でほとんど油は分離せ

Fig. 6. Layer Separation of the Emulsions Stabilized with Various Surfactants (Left, Monoglycerides⁽¹²⁾ and Phospholipids⁽¹³⁾, Right, Saponin) by Centrifugation. Each layer is expressed with O, oil; E, emulsion; W, water and G, gel.

ず, 動的に安定であることがわかる.

5. エマルションの粒度分布と平均粒径

サポニンを 0.01 および 0.1% 含む水-ケロシン (1:1) 系のエマルションの粒度分布を Fig. 8 に示した. サポニンを 0.1% 含む系の粒度分布は, 0.01% のそれと比べて分布幅が狭く, 粒度自体も小さかった.

サポニン濃度と平均粒径の関係を Fig. 9 に示した. サポニン濃度が 0.01% のとき平均粒径は $2.92 \mu\text{m}$, 0.1% で $2.50 \mu\text{m}$, 5.0% で $2.32 \mu\text{m}$ となり, 濃度の増加とともに変化率は小さいが指数関数的に減少し, 0.05

Fig. 7. Stability of Saponin Emulsion Expressed in Oil Ratio Separated with Centrifugation (○, 10, 100; ⊙, 6500; ●, 3700 g).

Fig. 8. Droplet Size Distribution of Saponin (Left, 0.01; Right, 0.1%) Emulsion Determined with Image Analyser (Toyo Ink Co., Ltd., Tokyo, Connection of Photomicrometer and Computer).

Fig. 9. Effect of Saponin Content on the Droplet Size of the Emulsion.

Fig. 10. Electric Conductivity of Aqueous Saponin Solution (○) and Water Kerosine (1:1) Emulsion (●).

% (2.56 μm) 以上ではほとんど変化しないといえる。

6. 電導度測定

サポニン水溶液とエマルジョン（水：ケロシン=1：1）の、サポニン濃度（対水層）に対する電導度変化を Fig. 10 に示した。電導度は、水溶液の場合もエマルジョンの場合も、直線的に増大した。エマルジョンの電導度の増大率は、水溶液のそれと比べてはるかに小さく、約 1/3 であった。

Fig. 11 に、エマルジョンの内部相（ケロシン）濃度に対する電導度の変化および o/w エマルジョンの電導度変化についての Rue and Tobias⁽¹⁹⁾ の式、 $K/K_m = (1-\phi)^{3/2}$ から求めた計算値 (K) を併せて示した。ここで、 K および K_m はそれぞれ分散系全体および分散媒の電導度、 ϕ は内部相（油）の体積分率であり、 K_m

Fig. 11. Relation between Electric Conductivity of Emulsion and Internal Phase (kerosine) Content. Experimental value (—○) is referred with calculated value (—) from Rue and Tobias formula⁽¹⁹⁾.

Fig. 12. Change of Three Phase Volume Formed from 30g of Saponin (Left, 0.4; Right, 3%)—Water-Kerosine (1:1) Sample, during Aging at 24°C.

は 0.1% サポニン水溶液の値 45 $\mu\text{S}/\text{cm}$ を用いた。サポニンエマルジョンにおいて内部相（ケロシン）濃度を増加させると、電導度はわずかに上に凸の曲線を描いて減少し、計算値は下に凸の曲線となり、値も実測値よりかなりずれた。

7. エマルジョンと泡沫の量的相互関係

ディスペルサーで水-ケロシン-サポニン系を分散させると、サポニン濃度により最初泡が生成しその後エマルジョンが現れるが、この両者の量的関係を調べるためサポニン 0.1~3% まで濃度を変えて実験を行った。サポ

ニン 0.3% 以下では分散直後から両層が現れた。最初、泡沫だけが現れる場合の 0.4 および 3% サポニンを含むエマルジョンと泡沫の量の時間的変化を Fig. 12 に示した。0.4% サポニンの場合 (Fig. 12 left) 最初泡沫だけを生じたが、すぐにエマルジョン層が現れ、5 分後にはエマルジョン層の高さは 15.2 mm に達し、後はほぼ一定となった。全体の高さは、乳化後時間とともに指数関数的に減少し、乳化後 3 時間で 23.4 mm となった。図には示していないが、0.4 から 1% のサポニンを含む試料で同様の結果が得られた。3% の場合 (Fig. 12 right) も、分散直後は泡沫だけであるが、直ちに泡沫とエマルジョンに分離し始めた。0.4% の場合と比較して分離の速度は遅く、2 時間後にはほぼ一定となった。全体の高さは分散直後 48 mm で、0.4% の場合と同様に、指数関数的に減少した。

泡層とエマルジョン層の変化をより明確にみるため、Fig. 13 にサポニン濃度の変化に対する泡沫層とエマルジョン層の高さの変化を示した。サポニン濃度 0.1% 以下では分散中に泡沫が生成した場合も分散操作を止めると直ちに泡沫は消失した。分散直後の泡沫層の高さ (起泡性) は、0.2% から急激に増加し、1.0% から非常に nadaraka 増加を示し、2% 付近で最高値 (48 mm) に達し、それ以上ではほぼ一定となった。24 時間後の泡沫層は、0.3% 以上で残存し、サポニン濃度が高いほどその残存量は多かった。

分散直後に生成したエマルジョン層の高さは、0.1% で 19 mm であり、0.4% 以上ではエマルジョンは生じ

Fig. 13. Volume Change of Foam (○, 0; ○●, 0.5; □, 3; ●, 24 hr) and Emulsion (□, 0.5; □, 3 hr) during Aging at 25°C.

なかったが、数分後にはエマルジョン層が現れた。全体的に、エマルジョン層の高さは、泡沫層が生成する 0.2% 以後急激に低くなり、経時的には少し増加した。サポニン濃度による減少の程度は、泡沫層の高さの増加と逆相関関係にあった。

考 察

0.01 から 0.04% サポニン水溶液の泡沫生成量が、0.05% 以上の濃度の場合よりも極端に高くなった (Fig. 1, 2) のは、両方の場合に水層の量にほとんど変化のないこと、また、泡の形態が 0.04% 以下では径が大きく粗いが、0.05% 以上では径が小さく細かいクリーム状であることから、低濃度サポニン試料でみかけ上、泡沫量が多くなったものと考えられる。0.04% 以下で粗い泡が生じたのは、表面張力の低下度が 0.04% 以下ではまだ低い (Fig. 3) ので、安定な小さい泡が形成できなかったため、と考えられる。Ewers と Sutherland⁽²⁰⁾ および Shaw⁽²¹⁾ がセッケンや洗剤について、濃い界面活性剤の溶液では、バルクから膜への界面活性剤の拡散により Gibbs Marangoni 効果が急速に消滅し、表面張力のゆらぎに対抗する因子があまり効果を発揮しないと述べているが、これと同様の現象が、0.1% 以上の濃度のサポニン溶液の泡沫安定性の低下 (Fig. 2) に現れたと考えられる。

サポニンを水に溶解した場合と、油に分散した場合とでは、水に溶解した場合のほうがエマルジョンの安定性が高かった (Fig. 4) ことは、親水性であるサポニンは、水に溶解したほうが乳化時に液滴の界面に配列しやすく、界面張力の低下度が大きいためと考えられる。

サポニンエマルジョンを遠心分離すると、油層とエマルジョン層の間にもう 1 つの層が生じた (Fig. 6 right)。この層については今後詳細な検討が必要であるが、油の層とは明確に分離し、放置するとエマルジョン層になったことから、非常にうすいサポニンの膜に包まれた油の粒子の集合体 (エマルジョンの変形) と考えられる。モノグリセライドやレシチンの場合は、うすい膜になると直ちにエマルジョンは壊れるが、サポニンは膜が強いために壊れずに残っているものと推察される。

静置法による水層分離率 (Fig. 5)、動的法による油層分離率 (Fig. 7) の結果は、サポニン濃度 0.1% までエマルジョンの安定性が濃度の増加とともに増大することを示している。このことと、平均粒径がサポニン濃度

0.05% でほぼ定常になった (Fig. 9) こととを併せて考えると, 0.05% から 0.1% まで安定性が増加したのは単にサポニンによる界面張力の低下によって粒径が低下したことによるのではなく, サポニン濃度が高い場合, 油水界面にそれだけ多量に集合して膜を強くしたためと考えられる. また, サポニン濃度 0.2% 以上で起泡性, 泡沫安定性が急激に増加する (Fig. 12) のは, サポニン濃度が 0.2% 前後で油水界面の膜形成に対して過剰になり, 余剰のサポニンが泡沫形成に供給されるものと考えられる. このエマルション系に生成する泡はサポニン水溶液の場合と異なり, 1% 以上の高濃度においても起泡性, 泡沫安定性のどちらも低下せず, むしろ 1% 以下の低濃度の場合よりも高くなった. これは, 容器のなかで泡沫がエマルション層の上部に存在している (Fig. 12) ため, サポニン水溶液の場合のようなバルク中の濃いサポニンの影響を受けることがないため, と考えられる.

サポニン水溶液の電導度がサポニン濃度に比例して増加した (Fig. 10) ことは, このサポニンがイオン性であることを示し, 1 分子中に 1 個のカルボキシル基を持つという報告⁽¹⁸⁾と対応した. 水層に対して, 水溶液と同濃度のサポニンを含む水-ケロシン (1:1) のエマルションの電導度の増加率が, サポニン水溶液に比べて小さく現れた (Fig. 10) のは, 油滴表面に大部分のサポニンが吸着しているため, サポニンイオンとしての易動度が小さくなったためと考えられる. 前出の Rue and Tobias の式より算出した電導度の油相体積分率に対する曲線は, エマルションの場合と大きく異なったが, これはサポニンがイオン性であるため, この式を適用するには無理があるためと考えられる.

理論的なエマルション粒子の数を表すものとして, Jellinek⁽²²⁾により次の式が提起されている.

$$n_l = (2N/lm^3)e^{-(2/3)(l^3/lm^3)l^2}$$

ここで, n_l は粒子径 l の粒子数, N は全粒子数, lm は乳化粒子の最大数を占める粒子の直径である. しかし, 本実験の結果をこの数式にあてはめると, n_l が実測値より非常に大きくなった. このことは, 顕微鏡法では $0.5 \mu\text{m}$ 以下の粒子が測定不能であることなどが起因するとも推定されるが, 他の分布関数の適用も含めてこのことは今後検討を要する.

要 約

Gypsophila paniculata L. から得られたサポニンを用

いて調製した泡沫とエマルションの物理化学的特性と安定性について検討した.

サポニン水溶液の泡沫は, サポニン濃度 0.04% 以下では粗く大きな粒径であったが, 0.05% 以上では小さな粒径のクリーム状の泡沫となった. 起泡時の泡沫量は, サポニン濃度 0.04% まで極端に増大し, それ以上の濃度では急激に低下し, 0.1% 以上の濃度では一定となった. 泡沫安定性はサポニン濃度の増加とともに低下した.

サポニン水溶液の表面張力は, サポニン濃度の増加とともに減少し 0.08% 付近で最小値となり, それ以上の濃度ではわずかに増大した.

水-ケロシン (1:1) エマルションでは o/w エマルションが得られるが, サポニンをあらかじめ水に溶解させた場合のほうが, 油に分散させた場合よりもエマルションの安定性が高かった.

エマルションを遠心分離した場合, エマルション層と油層の間にゼリー状の層が生じた. 静置法および遠心法による安定性はともにサポニン濃度の増加とともに増大した. 平均粒径はサポニン濃度が高いほど小さく, サポニン 0.05% 以上ではほぼ一定となった.

サポニン水溶液およびエマルション層の電導度は, サポニン濃度の増加とともに直線的に増大したが, サポニン濃度に対するエマルションの電導度の増大率は, 水溶液のその 1/3 であった. また, エマルションの電導度は, 内部相 (ケロシン) 濃度の増加とともに上に凸の曲線を描いて減少した.

水-ケロシン-サポニン系の起泡性は, サポニン濃度 0.2% 以上で急激に増加し, 2% 以上で一定となり, その泡沫はサポニン濃度が高いほど安定であった. サポニン濃度 0.1% 以下ではエマルション層は, 経時的に水層の増加と反比例して減少するが, 泡沫の生成する 0.2% 以上ではエマルション層の量は, 全体として非常に少なくなり経時的には泡沫の減少と反比例して増加した.

- (1) 岡本敏彦, 村上孝夫:「天然物化学」, 廣川書店, 東京, 1970, p.385.
- (2) 庄司順三:「天然有機化合物実験法——生理活性物質の抽出と分離——」, 名取信策他編, 講談社, 東京, 1977, p.392.
- (3) S. W. Applebaum, S. Marco and Y. Birk: *J. Agric. Food Chem.*, **17**, 618 (1969).
- (4) G. Romussi, S. Cafaggi and G. Bighardi: *Pharmazie*, **35**, 498 (1980).

- (5) H. Abe, H. Konishi, H. Komiya and S. Arichi: *Planta Medica*, **42**, 356 (1981).
- (6) 大久保一良, 高橋勝美: 食品開発, **17**, 30 (1982).
- (7) 阪本 武: *New Food Ind.*, **23**, 32 (1981).
- (8) 近藤 保, 鈴木四郎: 「食品コロイド科学」, 三共出版, 東京, 1974, p.79.
- (9) D. J. Shaw: "Introduction to Colloid and Surface Chemistry," Butterworth, London, 1970, p. 214.
- (10) A. W. Adamson: "Physical Chemistry of Surfaces," 4th ed., John Wiley & Sons, New York, 1982, p. 486.
- (11) S. D. Shukla and A. K. Vaish: *J. Ind. Chem. Soc.*, **57**, 982 (1980).
- (12) 山野善正, 鶴 敏之, 杉原史朗, 三木英三: 日食工誌, **29**, 137 (1982).
- (13) 山野善正, 鶴 敏之, 杉原史朗, 三木英三: 日食工誌, **29**, 265 (1982).
- (14) 山野善正, 上田和彦, 三木英三: 日食工誌, **30**, 73 (1983).
- (15) 山野善正, 清家典子: 日食工誌, **30**, 618 (1983).
- (16) 清家典子, 山野善正: 日食工誌, 印刷中(1984).
- (17) 山野善正, 清家典子: 日食工誌, 投稿中(1984).
- (18) A. Ya. Khorlin, Yu. S. Ovodov and R. G. Ovodova: *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 1521 (1963).
- (19) R. E. de La Rue and C. W. Tobias: *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 827 (1959).
- (20) W. E. Ewers and K. L. Sutherland: *Aust. J. Sci. Res.*, **A 5**, 697 (1952).
- (21) D. J. Shaw: "Introduction to Colloid and Surface Chemistry," Butterworth, London, 1970, p. 217.
- (22) H. H. G. Jellinek: *J. Soc. Chem. Ind.*, **69**, 225 (1950).