

Chemical Times



FOREIGN REAGENTS No. 5

M.	Ammonium Thiocyanate	250g	N.B.C.	Neo Tetrazolium Chloride	1g	E.	γ-Valerolactone	25g
M.	Azolitmin	5g	N.B.C.	Tetrazolium Blue	1g	F.	p-Aminoacetophenone	100g
M.	Benzopurpurin	25g				F.	3-Nitrophthalic Anhydride	10g
M.	Copper Oxide Asbestos	100g	E.	tert-Amyl Alcohol	500g			
			E.	n-Amyl Alcohol	500g	G.	Ceder wood Oil	50cc
M.	Copper Electrolytic Powder	100g	E.	Betain Hydrochloride	100g	G.	Uranin A	25g
			E.	n-Butyl Ether	500g	F.S.	Ceric Sulfate	1/4 lb
M.	2,7-Dioxynaphthalene	5g	E.	4-tert-Butylpyrocatechol	25g	F.S.	Ceric Ammonium Sulfate	1/4 lb
M.	Hide Powder	100g						
M.	Indopheol	25g	E.	Dibenzylamine	25g			
M.	Lead Dioxide Asbestos	25g	E.	p-Dibromobenzene	25g	K & K	1,3-Dichloro-5,5-dimethylhydantoin	10g
M.	5-Nitrobarbituric Acid	5g	E.	1,3-Dibromopropane	25g	K & K	5,5-Dimethylhydantoin	10g
M.	Potassium Metal	50g	E.	1,4-Dichlorobutane	25g	K & K	α-Methyl-D-Glucopyranoside	10g
M.	Quinaldinic Acid	1g	E.	n-Dodecan	25g	K & K	α-Naphthyl Phosphoric Acid	10g
M.	Quinhydron	10g	E.	Glycolic Acid	500g			
M.	Salicylaldehyde	25g	E.	DL-Malic Acid	25g			
M.	1,2,5,8-Tetraoxyanthraquinone	10g	E.	2-Mercaptoethanol	25g			
M.	Thymol Blue	10g	E.	2-Methylcyclohexanot	500g			
			E.	N-Methylmorpholine	500g			
N.B.C.	Adenylic Acid	1g	E.	2,7-Naphthalenedisulfonic Acid (2Na)	25g			
N.B.C.	Fructose 1, 6-Diphosphate (Ba)	1g	E.	Pentene	500g			
N.B.C.	Fructose 1, 6-Diphosphate (Ca)	1g	E.	p-Phenylphenol	25g			
			E.	Rubeanic Acid	10g			

ケミカルタイムス第22号 目次

輸入試薬	表紙
腸内細菌の分離培養と血清学的同定	352
北里研究所製品一覧表	353
水質検査を対象とする微量成分の分析	356
人工降雨	361
各国試薬純度比較表	368
ガスクロマト用試薬案内	369
編集後記	369



M. E. Merck
 Dahmstadt
 N.B.C. ... Nutritional
 Biochemical Corp.

 E. Eastmann Kodak.
 F. Fluka A.G.
 G. Gruebler. (Chroma A.G.)

 E.S. G. Frederick Smith Co.
 K & K ... K&K Laboratories Inc.

22

昭和三十三年十月一日印刷発行

(代読号)

発行所 関東化学株式会社内 245-126-19
 発行者 ケミカルタイムス社

腸内細菌の分離培養と血清学的同定

北里研究所 医学博士 長 木 大 三

食物と共に人の腸内へ入って行く細菌の種類は、非常に雑多であるが、その大部分は腸管を素通りして、腸内に住みつくものは、比較的限られた菌種である。細菌学で腸内細菌と云うのは、次のような一定の性状を有する細菌の総称である。

「グラム氏染色陰性の桿菌で、芽胞がなく、鞭毛があって運動をするものと鞭毛がなく、従って運動をしないものがある。ブドウ糖を分解するが、ガスを産生するものとしめないものがある。普通寒天培地に生える。」

この定義に当てはまる腸内細菌は、*Salmonellae*, *Escherichiae*, *Shigellae*, *Proteae* の4族に大別され、それぞれ *Salmonella*, *Arizona*; *Escherichia*, *Klebsiella*, *Cloaca*, *Hafnia*; *Shigella*; *Proteus*, *Providencia* の属を含み、さらに各種に分ける。

これらの中で健康な人や動物の腸内に常在するのは、大腸菌 *Escherichia coli* である。大便は何でしょうと問えば、大抵の人は食べ滓さと答えるが、実は大便の塊の半分は大腸菌である。もっとも食の太い人ではこの関係が一寸違って来るかも知れない。大腸菌は13, 4年この方の研究で130種以上の菌型に分類されている。人の腸内には人それぞれに大体定まった菌型の大腸菌が定着している。以前は私の秘蔵する大腸菌と貴方の愛蔵するそれとは、同じであるのか違うのか、さっぱり分らなかったが、現在では難なく異同を鑑別できる。

大腸菌の中には特種な毒素を出し、そのために精神異常を来すものがあると云う説を出した研究者がある程だから、逆に秀才特有の大腸菌があるかも知れない。万一そう云うことになれば、あの人の爪の垢を煎じて吞めと云う諺は、便所で使う紙を通して人の指先には大抵大腸菌が附着しているものだから、まことに意味のあることである云う次第になるかも知れない。

閑話休題。健康者の腸内に常在する大腸菌の中にも、特に幼児で下痢を起す所謂病原性大腸菌と呼ばれる特殊の菌型のものが、十数種あることが分ってきた。大腸菌以外の菌種には病原性菌株が多く、特に *Salmonella* と *Shigella* は強い病原性を発揮する。*Salmon* は豚コレラ菌を分離したが、その後これに類似する菌として、腸チフス、パラチフス等の病原菌が検出され、今ではこの属の菌は400種以上に及んでいるが、*Salmonella* と総称して、*Salmon* の名を遣すことになった。*Shigella* の方は赤痢菌を発見した志賀潔博士の学名を讀んで、その後に出された30種以上の赤痢菌型の総称名として設定されたものである。

さて腸内細菌の分離培養には糞便その他の検査材料を *Salmonella*, *Shigella* 両病原菌だけをよく増殖させ SS

培地と呼ばれる選択培地および非病原菌の大腸菌をも同時によく増殖させる各種非選択培地に塗抹培養する。非選択培地中の代表が、北研先輩 遠藤滋博士の創案になる Endo 培地である。

Salmonella, *Shigella* 等の病原菌は乳糖を分解しないが、大腸菌は分解する。傍らフクシンの赤色は亜硫酸ナトリウムで褪色するが、乳糖分解産物により再び赤色を呈する。従って乳糖、フクシン、亜硫酸ナトリウムを含有する培地上で *Salmonella*, *Shigella* は無色の集落、大腸菌は赤色の集落をつくるので、簡単に鑑別できる。この原理を利用して、Mac Conkey, EMB, BTB 等の非選択培地が考案された。SS 培地はそれに、さらに手を加えたもので、大腸菌の増殖を抑える胆汁酸塩が加えられ、*Salmonella*, *Shigella* を選択的に増殖させるものである。

これらの培地に生えた菌集落より疑はしいものを選び出し、各菌種特有の培養性状を見るための各種確認培地に移植して菌種をきめる。このような培養性状でどの菌種に属すべきものであるかがきめられるが、さらにその菌種の中のいかなる菌型であるかを決定するためには、血清学的同定試験を行はねばならない。

腸チフス菌を家兎に注射すると、その血清は腸チフス菌のみを特異的に凝集するようになる。この方法で各菌に対する特異的免疫血清がつくられる。この際腸チフス菌の抗原に対する特異的抗体が血清中にでき、特異的抗原抗体反応として凝集反応が起ると説明する。腸チフス免疫血清に腸チフス菌を混和して血清中の抗体を充分吸着させて了った上清は、もはや抗体のない藻抜けの殻で凝集力はない。これがイタリーの *Castellani* の創始した抗体吸収試験である。

赤痢菌にも菌型が30以上もあるが、*Shigella flexneri* 群では各菌型間に抗原の部分的共通性が見られる。例えば *Sh. flexneri* 1a の抗原は型抗原が I。群抗原が 4 で I:4 と記され、*Sh. flexneri* 1b は I:4, 6 と記される。従って 1b の免疫血清には I:4, 6 抗体があるので、これに 1a 菌を混和すると I:4 抗体は 1a 菌体に吸着除去され、上清には抗体 6 のみが残る。1a 抗体 (I:4) を 2a 菌 (II:4) で吸収すれば、抗体 I が残る。また逆に 2a 抗体 (II:4) を 1a 菌 (I:4) で吸収すれば抗体 II が残る。また 2a 抗体 (II:4) を 2b 菌 (II:7) で吸収すれば抗体 4 が得られる。このようにしてつくった抗体 I; II:4; 6 があれば、I と 4 の両血清に凝集する菌は、*Sh. flexneri* 1a, I と 4, 6 の 3 血清に凝集するのは *Sh. flexneri* 1b, また II と 4 に凝集するのは *Sh. flexneri* 2a であると判定できる。こ

これらの血清の1滴をスライドグラス上に置き、当該菌を混和すれば凝集するので判定は簡便にできる。このように菌型決定に活用される特異的凝集反応の吸収血清を因子血清と云う。各菌型血清を混和した混合血清のどれに凝集するかで、どの菌種に属するものであろうかと大体の見当をつけ、次に因子血清によって菌型を決定するのが定石である。

北研では各種培地と共に、血清学的同定用各種混合血清および因子血清を提供している。血清の種類は250を超すが、これだけ揃えて市販に供しているのは、世界にも他に例のないことであろう。先年米国の細菌検査機関

を歴訪した際、赤痢菌の詳細な菌型決定は州立中央検査機関に送って行ってもらふと云う所が多かったが、我が国ではどこかの検査室でも因子血清を備えて、簡便に菌型決定を行っており、迅速適確なる防疫措置のためにも必要なことであるが、正に赤痢王国の威容である。

以上腸内細菌検索に関する概要を記述したが、詳細については、北研新書1腸内細菌検査の手引および北里メディカルニュース18号(31. 11. 15)を御参照頂きたい。

— 完 —

★ 北里研究所製品一覧表 ★

培 地 類

~~~~~ 腸内細菌検索用 ~~~~~

SS 寒天培地 Salmonella Shigella 菌属の検索

1 l 分 (60 g), 100 g, 240 g

60 g を蒸留水 1 l 中に加え、加熱溶解し、ペトリーサラに約 20 cc ずつ分注平板とし表面乾燥後、使用する。240 g (4 l) にて約 200 人分。

遠藤培地 腸内細菌の分離培養

1 l 分 (46 g), 100 g, 250 g

46 g を蒸留水 1 l 中に加え、加熱溶解し、15 ポンド 10 分間高圧滅菌し、滅菌ペトリーサラに約 20 cc ずつ分注平板とし、表面乾燥後使用する。250 g にて約 200 人分。

BTB 培地 (ドリガルスキー改良培地) Salmonella

Shigella 菌属の検索 1 l 分 (45 g) 100 g, 200 g

45 g を蒸留水 1 l 中に加え、加熱溶解し、15 ポンド 15 分間高圧滅菌後、滅菌ペトリーサラに約 20 cc ずつ分注平板とし、表面乾燥後使用する。250 g にて約 200 人分。

マツコンキー培地 Salmonella Shigella 菌属の検索

1 l 分 (50 g) 100 g, 250 g

50 g を蒸留水 1 l 中に加え、加熱溶解し、15 ポンド 15 分間高圧滅菌後、滅菌ペトリーサラに約 20 cc ずつ分注平板とし、表面乾燥後使用する。250 g にて約 200 人分。

EMB 培地 飲食物の細菌検査, Salmonella Shigella 菌属の検索 1 l 分 (36 g) 100 g, 250 g

36 g を蒸留水 1 l 中に加え、加熱溶解し、15 ポンド 15 分間高圧滅菌後、滅菌ペトリーサラに約 20 cc ずつ分注平板とし、表面乾燥後使用する。

デソキシコレート, サイトレート培地 Salmonella

Shigella 菌属の検索 1 l 分 (70 g) 100, 250 g

70 g を蒸留水 1 l 中に加え、加熱溶解し、滅菌ペトリーサラに約 20 cc ずつ分注、平板とし表面乾燥後使用する。

◎BGLB 培地 水、牛乳等より的大腸菌属の検索

1 l 分 (40 g) 100 g, 250 g

40 g を蒸留水 1 l 中に加え、加熱溶解し、滅菌ダル

ハム管入試験管に分注、15 ポンド 15 分間高圧滅菌後使用する。

~~~~~ 確 認 用 ~~~~~

クリーグラ培地 (KI) 腸内細菌の鑑別

1 l 分 (46 g) 100 g, 250 g

46 g を蒸留水 1 l 中に加え、加熱溶解し、滅菌試験管に約 3 cc ずつ分注、7 ポンド 10 分間高圧滅菌後、 $\frac{1}{2}$ 高層斜面とする。

サツカロゼ, マンニツト培地 (SM) 腸内細菌の鑑別

1 l 分 (38 g) 100 g, 250 g

38 g を蒸留水 1 l 中に加え、加熱溶解し、滅菌試験管に約 3 cc ずつ分注、7 ポンド 10 分間高圧滅菌後、 $\frac{1}{2}$ 高層斜面とする。

シモンス, サイトレート培地 (SC) 腸内細菌の鑑別

1 l 分 (24.2 g) 100 g, 250 g

24.2 g を蒸留水 1 l 中に加え、加熱溶解し、滅菌試験管に約 3 cc ずつ分注、7 ポンド 10 分間高圧滅菌後、 $\frac{1}{2}$ 高層斜面とする。

ラツセル 2 糖培地 腸内細菌の鑑別

1 l 分 (44 g) 100 g, 250 g

44 g を蒸留水 1 l 中に加え、加熱溶解し、滅菌小試験管に分注、15 ポンド 15 分間加熱滅菌後 $\frac{1}{2}$ 高層斜面として使用する。

TSI 培地 腸内細菌の鑑別

1 l 分 (56 g) 100 g, 250 g

56 g を蒸留水 1 l 中に加え、加熱溶解し、滅菌試験管に約 3 cc ずつ分注、7 ポンド 10 分間高圧滅菌後 $\frac{1}{2}$ 高層斜面とする。

尿素培地 細菌の尿素分解能検査に用いる。5 cc×5 A 滅菌試験管に本液 0.5 cc ずつ分注し、滅菌することなく使用する。

~~~~~ 一 般 検 査 用 ~~~~~

普通寒天培地 各種細菌類の培養、保存、並に一般基礎

培地 1 l 分 (43 g) 100 g, 250 g

43 g を蒸留水 1 l 中に加え、加熱溶解し、滅菌試験管に 15~20 cc ずつ分注、15 ポンド 20 分間滅菌する。

標準寒天培地 牛乳、乳製品以外の飲食物の生菌数の測

定に使用する。1 l 分 (36 g) 100 g, 250 g. 36 g を蒸留水 1 l 中に加え、加熱溶解し、滅菌試験管に分注 15 ボンド 20 分間高圧滅菌後、滅菌ペトリーサラに約 20 cc ずつ分注、混釈培養する。

◎乳製品用標準寒天培地 特に牛乳及び乳製品の生菌数の測定に使用する。1 l 分 (37 g) 100 g, 250 g 37 g を蒸留水 1 l 中に加え、加熱溶解し、15 ボンド 20 分間加熱滅菌後約 20 cc ずつペトリーサラに分注、凝固前に混釈培養を行う。

普通ブイヨン 基礎培地として凡ゆる研究に使用される液体培地で、一般細菌の培養にも広く使用される。

1 l 分 (25 g) 100 g, 250 g

25 g を蒸留水 1 l 中に加え、加熱溶解し、滅菌試験管に分注、15 ボンド 20 分間高圧滅菌後使用する。

◎乳糖ブイヨン 水質、牛乳並に乳製品の細菌検索に用いられる。1 l 分 (35 g) 100 g, 250 g

35 g を蒸留水 1 l 中に加え、加熱溶解し、121°C にて 15 分間滅菌後使用する。

◎葡萄糖ブイヨン 水質、牛乳並に乳製品の細菌検索に用いられる。1 l 分 (35 g) 100 g, 250 g

35 g を蒸留水 1 l 中に加え、加熱溶解し、118°C にて 15 分間高圧滅菌後使用する。

~~~~~ 増 菌 用 ~~~~~

ブースター培地 腸内細菌の鑑別増殖の目的

1 l 分 (30 g) 100 g, 250 g

30 g を蒸留水 1 l 中に加え、加熱溶解し、滅菌小試験管に約 0.5 cc ずつ分注し、7 ボンド 10 分間高圧滅菌後使用する。

胆汁培地 血液中の腸チフス、パラチフス菌検索用増菌用とする。0.3 g

本品 0.3 g を滅菌バイアル瓶中に入れてあり、それに被検血液約 5 cc を入れ 24 時間増菌、SS 遠藤、ドリガルスキー培地等に培養する。

~~~~~ 其 の 他 ~~~~~

◎チオグリコレート培地 無菌試験用

1 l 分 (25 g) 100 g

25 g を蒸留水 1 l 中に加え、加熱溶解し、滅菌試験管に 15 cc ずつ分注し、15 ボンド 10 分間高圧滅菌後使用する。(第 6 版改正日本薬局方参照。)

細菌運動検査用培地 細菌の運動性を観察するに便利である。1 l 分 (30 g) 100 g, 250 g

30 g を蒸留水 1 l 中に加え、加熱溶解し、15 ボンド 10 分間高圧滅菌後高層として使用する。

細菌用粉末寒天 250 g, 500 g

一般培養基には 13 g を 1 l の蒸留水に加熱溶解する。半流動性培地には 1 l 当り 7 g を使用する。

葡萄球菌培地 高濃度食塩含有培地で葡萄球菌の分離用選択培地として使用される。

1 l 分 (149 g) 100 g, 250 g

149 g を蒸留水 1 l 中に加え、加熱溶解し、15 ボンド 15 分間加熱滅菌後使用する。

カンヂタ分離用培地 I カンヂタ微類以外の一般細菌は発育しない。100 g 入

カンヂタの分離に用いられる。4 g を蒸留水 100 cc 中に加え、加熱溶解滅菌後使用する。

カンヂタ培養培地 II カンヂタ及び微類の保存培養に使用される。100 g 入

カンヂタその他の真菌類の培養に使用する 4 g を蒸留水 100 cc 中に加え、加熱溶解し、100°C 15 分間 3 回間歇滅菌又は 7 ボンド 10 分間加熱滅菌後使用する。

◎デキシコレート培地 乳および乳製品或はその他の食品並びに飲用水等の大腸菌及びプロテウス菌等の検索並びに菌数計算に使用する。

1 l 分 (45 g) 100 g, 250 g

本粉末培地 45 g を 1 l の冷蒸留水に加え、加熱溶解し、ペトリーサラに注ぐか、または試料を混釈使用する。

◎印は食品衛生検査用

結 核 菌 用 培 地

結核菌分離用培地 4 本入, 40 本入

ストマイ抵抗性用培地 (Or. 10r. 100r)

3 本入, 30 本入

バス抵抗性用培地 (Or. 1r. 10r. 100r)

4 本入, 40 本入

ヒドラチド抵抗性用培地 (Or. 1r. 10r. 100r)

4 本入, 40 本入

チピオン抵抗性用培地 (岡・片倉)* (Or. 1r. 10r. 100r)

4 本入, 40 本入

結核菌の分離の際は毎週集落の有無を検査する。13 週に及んで陰性の場合を陰性とする。

抵抗性測定の場合は現品添付の成績表にその成績を週毎に記入する。早いのは 2 週間で成績が出るが普通 4 週目のものを成績とする。

冷暗所 (2~5°C) に貯蔵する。有効期限は製造の日より 3 カ月

1 小川培地培養法……ゴムセンを無菌的にとって試験管をさかさにして振り、凝固水を除いた培地に、5% 水酸化ナトリウム溶液を検体に等量加えて均等化したものを、ピペットで 0.1 cc ずつ注ぎ培地面に拡がらせ、ゴムセンをかぶせた後、37°C の孵卵器の中で、1~2 日間培地を水平に保つように横にねかした後、立てて培養する。この操作により集落が試験管底に融合することなく培地一面に孤立した集落をつくる。

2 岡・片倉培地培養法……検体を 4% 硫酸で 20 分間処理した後 3000 回転以上で 20 分間遠心分離。この沈殿を培地に白金耳で塗抹培養する。抵抗性用培地に於ては低濃度より高濃度薬品含有の各培養基に塗抹培養する。

(*印以外の各培地は小川と岡・片倉、培地の二種類があります。ピラマイド、ネオイスコチン培地等も御注文により調製いたします。)

診断液および血清

ツベルクリン (劇) 日本薬局方 (診断用ツベルクリン
稀釈液) 10 cc 2~5°C に保存し検定合格から1カ年
間有効

通常前膊屈側の皮内に 0.1 cc を注射し48時間後に判
定する。直径 10% 以上の発赤 (その反応を長径と短
径の算術平均値を以てあらわす) をもって反応陽性
とする。直径 9~5% 疑陽性、直径 4% 以下陰性とす
る。

血液型判定用血清 ABO 式 0.05 cc × 10 A (木筒毛細
管入) 5°C 以下に保有し有効期間 1 カ年

抗 A 血清 0.05 cc—5 A, 抗 B 血清 0.05 cc—5 A

抗 A 血清 2.0 cc 抗 B 血清 2.0 cc

VDRL 法梅毒診断抗原「北研」 0.5 cc × 5 A, 5 cc ピン
入り。本抗原は氷室に置くとコレステロールが析出し
変化するので室温暗所に貯蔵する。

1. 乾いた試験管に緩衝液 0.4 cc を採り管を廻しなが
らこれに抗原 0.5 cc を滴加し10秒後にさらに緩衝
液 4.1 cc を加え激しく振る。

2. 0.05 cc の非偶性血清に抗原稀釈液 1/60 cc を滴加,
4 分振盪後に成績を判定する。

梅毒診断アンチゲン (北研法) 0.5 cc × 12 A 常温暗所
に保存する。有効期間 5 カ年

1. 乾いた試験管に抗原 0.5 cc を採り別の試験管に 4
~5 cc の食塩水を用意し、これを抗原に急速に加えて
1 分間激しく振盪する。

2. 3~4 mm × 80~90 mm の細小試験管に非偶性血清
を 10 mm 位の高さに採りこれに抗原稀釈液を毛細
管で静かに重ね 37°C の湯槽中に 30 分或は 37°C
孵卵器中に 60 分置き直ちに判定する。

診断用赤痢因子血清 A 群 ザゼンテリー I, II, III,
IV, V, VI, VII 型血清, A 群混合血清。

赤痢 A 群菌の診断 各 2 cc

本血清をスライドグラスに 1 滴々加し診断に供する。

診断用赤痢因子血清 B 群 フレキシナ I, II, III, IV,
V, VI 型血清, フレキシナ群血清, 4, 5, 6, 7 (8,
9) B 群混合血清。

赤痢 B 群菌の診断 各 2 cc 本血清をスライドグラス
に 1 滴々加し診断に供する。

診断用赤痢因子血清 C 群 ボイド I, II, III, IV, V,
VI, VII 型, C 群混合血清。

赤痢 C 群菌の診断 各 2 cc

本血清をスライドグラスに 1 滴々加し診断に供する。

診断用赤痢因子血清 D 群 ソンネ菌 I 相血清 (大原菌)
ソンネ菌 II 相血清, D 群混合血清。

赤痢 D 群菌の診断 各 2 cc

本血清をスライドグラスに 1 滴々加し診断に供する。

サルモネラ因子血清

サルモネラ O—1 (1, 2, 12), O—2 (1, 2, 12), O
—3 (6, 7), O—4 (6, 8), O—5 (9, 12), O—6 (3,
10, 26), O—7 (3, 15), O 群混合, vi. サルモネラ
H—1 (a), 2—H (b), H—3 (c), H—4 (d), H—5 (i),

H—6 (gm…), H—7 (enx…), H—8 (1, 2, 3, 5).

サルモネラ属菌の診断 各 2 cc

本血清をスライドグラスに 1 滴々加し診断に供する。

バラ大腸菌混合血清 アリゾナ群血清 (1 より 19 迄及
混合血清), バレラップ群血清 (1 より 4 迄及混合血
清), ベセスダ群血清 (1 より 7 迄及混合血清), アル
レカッセンズデイスパー群血清 (1 より 8 迄及混合血
清), バラ大腸菌の診断 各 2 cc

本血清をスライドグラスに 1 滴々加し診断に供する。

腸チフス菌免疫血清

パラチフス A 免疫血清

パラチフス B 免疫血清

腸チフス, パラチフス A 及び パラチフス B 菌の診断
に用いる 各 2 cc

病原性大腸菌混合血清 I 026 : K 60 (B 6), 055 :
K 59 (B 5), 086 a : K 61 (B 7), 0111 : K 58 (B 4)

病原性大腸菌混合血清 II 025 : K 19L, 025 : K 3L,
025 : K 23L, 044 : K 74L, 075 : K ?

病原性大腸菌混合血清 III 0112 ab : K 68 (B 13),
0112 ac : K 66 (B 11), 0119 : K 69 (B 14), 0124 :
K 72 (B 17), 0126 : K 71 (B 16)

病原性大腸菌混合血清 IV 0125 ab K 70 (B 15),
0125 ac K 70 (B 15), 0127 a K 63 (B 8), 0127 ab K
65 (B 10), 0128 ab K 67 (B 12), 0128 ac K 67 (B 12),
他に単味血清あり。

病原性大腸菌の診断 各 2 cc

本血清をスライドグラスに 1 滴々加し診断に供する。

大腸菌血清 標準血清 (O—1 より O—25 迄, 試験血
清 (O—26 より O—127 迄),

大腸菌の診断に用いる 各 2 cc

大腸菌混合血清	O— 61~O— 70
O— 1~O— 10,	O— 71~O— 80
O— 11~O— 20,	O— 81~O— 90
O— 21~O— 30,	O— 91~O— 100
O— 31~O— 40,	O— 101~O— 110
O— 41~O— 50,	O— 111~O— 120
O— 51~O— 60,	O— 121~O— 128

大腸菌の診断 各 2 cc

ウイゲール反応診断液 腸チフス OH 診断液, 腸チフス
O 診断液, パラチフス AOH 診断液, パラチフス AO
診断液, パラチフス BOH 診断液, パラチフス BO 診
断液, vi 抗原診断液。

腸チフス・パラチフス A, 及びパラチフス B 患者の診
断 各 20 cc

ウィルフェリックス反応用抗原 プロテウス菌 OX19 株
1 cc : 10 mg, プロテウス菌 OXK 株 1 cc : 10 mg, プ
ロテウス菌 OX2 株 1 cc : 10 mg。

恙虫, 発疹チフス, 発疹熱の診断 各 20 cc

インフルエンザ各型診断抗原 A 型 (PR 8), A 型 (F
M 1), A 型 (Asia 57 足立), B 型 (LEE), B 型 (GR
EAT LAKE インフルエンザの診断 各 3 cc

レンサ球菌因子血清 A, B, C, D, E, F, G, H, K,
L, M, N, O 群 レンサ球菌各群の診断 各 0.5 cc
毛細管沈降反応用 (発売準備中)

水質検査を対象とする微量成分の分析

東北大学教授 理学博士 加藤 多喜雄

微量成分の定量は化学工業の工程を管理する上に重要な事項となっている。

一方 JIS に規定されている試薬や工業の不純分の測定も、此等の許容上限を押えるための測定であるが、やはり微量物の分析方法を採用している。局方の試験も同様である。最近制定された工業水試験方法の JIS はこれ等微量成分の定量を目的としている。

微含有量の割合に応じて、ある場合には容量法（稀に重量法）を採用しているが、一般には比色法、比濁法によるのが便利であり正確である。

一般の水と試薬、工業、局方品との測定の大きな差異は、後者では共存塩類の極めて多量の中の微量物の測定である。従って前者の場合には鋭敏な測定方法も、後者に於ては塩類誤差が大きくて反応が不明確になったり甚しい場合には全く反応を認めないことさえある。水質分析の場合でも、例えば工場のある工程ですてられた水を他の工程に使用するときには工業用水であるが、このような工業用水はある程度の塩類濃度になっていることがある。微成分を分析する場合に、以上のことを考慮に置いて方法を改変する必要がある。

ここには一般的な取扱を述べよう。ところで Lambert Beer の法則に適合する濃度範囲で比色比濁することを知っている。そこで absolute colorimetry で E-C calibration line を製っておき E を測定して量を求める場合、また balancing method で二本の管を使用する場合などには、適合濃度範囲内で測定するが、standard series method で試料を中心に標準ではさみうちにする方法は、逆に適合濃度範囲内にある標準を試料ではさみ見る方が合理的であろう。

1. 塩化物 (Cl⁻)

中性溶液 + HNO₃ (1+2) 5 cc + H₂O (→25 cc) + デキストリン溶液 (2%) 0.2 cc + AgNO₃ (2%) 1 cc → 15 分間放置……比濁……塩化物標準溶液 (1 cc = 0.01 mg Cl: 1.65 g NaCl/1000 cc, その 10 cc/1000 cc) 0.5 ~ 6.0 cc + H₂O + HNO₃ (1+2) 5 cc + H₂O (→25 cc) + デキストリン溶液 (2%) 0.2 cc + AgNO₃ (2%) 1 cc → 15 分間放置

- 1) 共存物の影響は割合に小さい。有機物があってもそのままでよい。
- 2) 液温が低いと濁りの発生がおそい。
- 3) 日光の直射をさける。
- 4) 試薬 KMnO₄ 中 Cl (0.01 ~ 0.001 %) の例:
[HNO₃ (1+6) 15 cc + H₂O₂ (30%) 3 cc] + [本品 1 g + 温 H₂O 25 cc] → 脱色 → 冷却 + H₂O (→50 cc) + デキストリン溶液 (2%) 0.2 cc + AgNO₃ (2%) 1 cc →

15 分間放置……比濁……塩化物標準溶液 (1 cc = 0.01 mg Cl) 1 ~ 12 cc + HNO₃ (1+6) 15 cc + H₂O₂ (30%) 3 cc + H₂O (→50 cc) + デキストリン溶液 (2%) 0.2 cc + AgNO₃ (2%) 1 cc → 15 分間放置

5) CCl₄ 中 Cl (0.0005 ~ 0.00001 %) の例:

本品 25 g + 水 25 cc → 5 分間振る → 水層分取, その 10 cc (=10 g) + HNO₃ (1+2) 5 cc + H₂O (→25 cc) 以下常法

6) 本法の適用範囲 (比濁計): 0.2 ~ 3 ppm Cl, ±5 %

7) 存在量の多い場合には容量法による。

試料 100 cc [Cl⁻ 10 mg 以下, SO₄²⁻ 10 mg 以上ある場合には H₂O₂ (30%) 3 滴を加えて振る] + 混合指示薬 [ジフェニルカルバゾン 0.5 g + B.P.B. 0.05 g + エチルアルコール (95%) 100 cc] 10 滴 + HNO₃ (約 0.2N) (→明かに黄色まで, さらに 5 滴) → Hg(NO₃)₂ 標準溶液 (0.0141N) [Hg(NO₃)₂ 2.42 g + (HNO₃ 0.25 cc + H₂O → 20 cc) に溶解 + H₂O (→1000 cc)] で滴定 (→紫色)

8) Br⁻, I⁻ は妨害する。

9) SO₄²⁻ は妨害するが H₂O₂ で酸化すればよい。

10) CrO₄²⁻, Fe³⁺ は 10 ppm 以下ならば妨げない。

試料 100 cc (Cl⁻ 10 mg 以下) + 混合指示薬 [ジフェニルカルバゾン 0.5 g + B.P.B. 0.05 g + キシレンシアノール FF 0.12 g + エチルアルコール (95 容量%) 100 cc → 溶解] 5 滴 (終点容量 100 cc について) + HNO₃ (0.1 N) (青 → 青緑まで) → Hg(NO₃)₂ 標準溶液で滴定 (→紫青)

11) 指示薬の終点色前後の呈色は次のようである。

青緑色 → ややうすくなる → 帯鋼灰色 (0.2 cc 位前) → 淡灰白色 (1 ~ 2 滴前) → 紫青色 (終点) → 紫色

2. フッ化物 (F⁻)

試料 100 cc (F⁻ 1 ppm 以下) + ジルコニウムアリザリン溶液 [(ZrOCl₂ · 8H₂O 0.3 g + H₂O 50 cc) + (アリザリンスルホン酸ナトリウム 0.07 g + H₂O 50 cc) + {HCl (1+4) 500 cc + H₂SO₄ (1+22) 500 cc} (→1000 cc)] → 1 時間放置黄変] 5.0 cc → 1 時間放置……比色……

1) 妨害物質の限度は次の如し, これを超えるときは標準溶液に同程度の塩類を共存させる。

Cl ⁻ ,	SO ₄ ²⁻ ,	Fe ²⁺ ,	Al ³⁺ ,	PO ₄ ³⁻
500 ppm	200 ppm	25 ppm	0.5 ppm	1.0 ppm
酸 度	アルカリ度	濁 度		
100 ppm	CaCO ₃ 200 ppm	CaCO ₃ 25°		

2) 定量範囲は 0.1 ~ 1.0 ppm F, ±30 %

試料 50 cc + ヘマトキシリン試薬 [明ばん (0.88 g/1000 cc) 10 cc 酢酸 1% 溶液] 5 cc → ふる……比色……

3) 多量の共存塩あるときは標準の方にも加えておく。

4) 液の性は予め p-ニトロフェノール指示薬で無色点まで中和しておく。

3. 硫酸塩 (SO_4^{2-})

中性試料溶液 + HCl (2+1) 1 cc + H_2O ($\rightarrow$ 25 cc) + EtOH (95%) 5 cc + BaCl_2 (10%) 2 cc $\rightarrow$ 1 時間放置……比濁……

- 1) 塩類が共存すると濁り方がおくれる。
- 2) 塩類が共存する同程度の量の NaCl (飽和溶液) を加えるのがよい。
- 3) 光电比色計によるときは 380~425 m μ のフィルターを用いる。
- 4) 定量範囲は 1~40 ppm SO_4^{2-} では 1 時間放置でよく、~10 ppm では 30 分間放置でよい。±5%
- 5) アルコールの添加は感度をよくし、かつ沈降し難くする。グリセリン (1+1) 10 cc で代えてもよい。
- 6) NH_4Cl (試薬) 中 SO_4 (約 0.001%) の例：
本品 3 g + H_2O 10 cc + Na_2CO_3 0.1 g $\rightarrow$ 蒸発乾固 $\rightarrow$ 軽くやく + HCl (2+1) 2 cc $\rightarrow$ 蒸発乾固 $\rightarrow$ HCl (2+1) 1 cc + H_2O ($\rightarrow$ 25 cc) 以下同様
- 7) HCl 中 SO_4 (0.01~0.0001%) の例：
5~20 g (約 4.2~17 cc) + NaCl 0.1 g $\rightarrow$ 蒸発乾固 + HCl (2+1) 1 cc + H_2O ($\rightarrow$ 25 cc) 以下同様

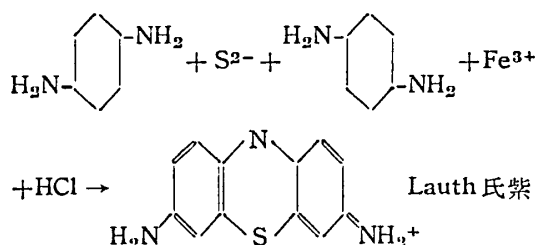
試料 (濁あらばこす) 50 cc (SO_4 として 0.05~0.5 mg) + グリセリン溶液 (1 v + 1 v) 10 cc + 塩化ナトリウム溶液 [240 g + HCl 20 cc + 水 ($\rightarrow$ 1000 cc)] 5 cc $\rightarrow$ ふる + BaCl_2 (10%) 3 cc $\rightarrow$ ふる $\rightarrow$ 5~10 分間後……比濁……

8) 本法の適用範囲： 1~10 ppm SO_4 , ±5%

4. 硫化物 (S^{2-})

H_2O (全容 50 cc に対する残容) + HCl (5N) 0.5 cc + p-フェニレンジアミン (0.2%, 0.1N HCl 溶液) 1 cc + 試料溶液 + 第二鉄溶液 (0.05% Fe 0.1N HCl 溶液, 鉄ミョウバン 4.32 g を 0.1N HCl 1000 cc に溶解) 1 cc $\rightarrow$ 密栓 $\rightarrow$ ふる $\rightarrow$ 30 分間放置……赤紫色比色……

- 1) 本法の定量範囲： 0.02~0.2 ppm S^{2-} , ±1%
- 2) 本法の反応式：



- 3) 操作手順を異にすると反応がちがってくる。
- 4) 妨害イオン (Fe^{3+} を還元または隠蔽するもの)：
 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} , F^- , PO_4^{3-} , NO_2^-
2 ppm 2 ppm 10 ppm 80 ppm 2 ppm
- 5) 温度の影響は 5~25°C の範囲内では僅小である。
- 6) 標準溶液の調製は次による。
試薬特級 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 結晶をビーカーにとる $\rightarrow$ 少量の水で洗う $\rightarrow$ ロ紙上にとって、ロ紙でふく $\rightarrow$ 結晶 7.49 g + 水 ($\rightarrow$ 1000 cc) $\rightarrow$ 着色ビン中に流動パラフ

インでおおう、本溶液 1 cc = 1 mg S^{2-}

7) 標準溶液をうすめる場合は、煮沸した蒸留水を用いる。

5. 硝酸塩 (NO_3^-)

試料 30 cc + 酢酸アニリン 溶液 [蒸液 [蒸留アニリン 3 cc + 氷酢酸 3 cc + 水 ($\rightarrow$ 100 cc) $\rightarrow$ 濁あらばこす] 2 cc $\rightarrow$ 電熱 (バーナーからは NO_2 が入る) で煮沸寸前まで加熱直ちに冷却 (この操作では pH 4 以下で共存 NO_2^- がジアゾニウム化合物になり煮沸によって分解して N_2^- とフェノールになる。) + 酢酸ナトリウム (再結晶) 1 g $\rightarrow$ 溶解 (pH 5~6 になる) + 粉末亜鉛 (希 HCl で洗い水洗したもの) 2 g $\rightarrow$ 振る (この操作で $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^-$ にする) $\rightarrow$ ロ紙でこす + HCl-HAc 混液 (何れも 6N 等量混合) 2 cc $\rightarrow$ 5~6 分間放置 (この操作では pH 3.0~3.2 でジアゾ化する) + α -ナフチルアミン溶液 [粉末 1 g + 氷酢酸 14.5 cc + 水 ($\rightarrow$ 50 cc) $\rightarrow$ 黒沈あらばこす] 1 cc $\rightarrow$ 30 分間放置 (アゾ化合物, 赤色) ……比色……

- 1) 重金属塩では次の操作を先行させる。
試料 2 g + H_2O 50 cc + NaOH (10%) 10 cc $\rightarrow$ 煮沸 $\rightarrow$ 冷後 + H_2O ($\rightarrow$ 100 cc) $\rightarrow$ こす $\rightarrow$ ロ液 25 cc (= 0.5 g) 以下同上
- 2) 本法の定量範囲： 0.02~2 ppm NO_3^- , ±0.4%
- 3) 妨害イオン： SO_3^{2-} 10 ppm, Cu^{2+} 5 ppm
- 4) 粉末亜鉛は常に同一のものを用いる。其他条件を一定にする。
- 5) 温度が 15°C を超える場合には試料と標準との両液の温度差を 1°C 以内に保って発色させる必要がある。

6. 亜硝酸塩 (NO_2^-)

試料 30 cc + 酢酸 (5N) 1.5~2 cc + 酢酸アニリン溶液 [3 g アニリン + 氷酢酸 3 cc + H_2O ($\rightarrow$ 100 cc)] 2 cc $\rightarrow$ 10~15 分間放置 (ジアゾ化) + α -ナフチルアミン溶液 [1 g + 氷酢酸 14.5 cc + H_2O ($\rightarrow$ 50 cc)] 1 cc $\rightarrow$ 30 分間放置…赤色比色……

- 1) 定量範囲： 0.01~0.6 ppm NO_2^- , ±0.2%
- 2) 光电法では 510~550 m μ のフィルターによる。
- 3) ジアゾ化に要する放置時間は次による
20°C 以上……5 分間, 20~10°C ……10 分間,
10°C 以下 15 分間
- 4) ジアゾ化不十分のまま α -ナフチルアミンを加えると呈色が不安定であり、かつ、かっ色をおびる。

7. リン酸塩 (PO_4^{3-})

試料溶液 (PO_4^{3-} 0.3 mg 以下) + Am_2MoO_4 [(25 g + H_2O 150 cc) + (H_2SO_4 280 cc + H_2O 80 cc) + H_2O ($\rightarrow$ 1000 cc)] 2.0 cc $\rightarrow$ ふる + SnCl_2 [1 g + HCl (1+9) 50 cc + Sn + 流動パラフィン] 0.25~1.5 cc + H_2O ($\rightarrow$ 50 cc) $\rightarrow$ ふる……青色比色……

- 1) Am_2MoO_4 溶液の濃度に影響を受ける。
- 2) 温度の影響が少くない。試料と標準との温度差 2°C 以内にす。
- 3) Sn^{2+} の量の影響はないが、酸の量に影響が出る。
- 4) F^- の妨害がある。

5 定量範囲: 0.05~8 ppm, $\pm 1\%$

試料 50 cc (PO_4^{3-} 1.5 mg 以下) + フェノールフタレイン指示薬 (中性にする) + H_2O ($\rightarrow 70$ cc) + Am_2MoO_4 [(H_2O 400 cc + H_2SO_4 310 cc) + 市販モリブデン酸アンモニウム 50 g + H_2O 200 cc) + H_2O ($\rightarrow 1000$ cc)] 10 cc + アミノナフトールスホン酸 [(0.5 g + Na_2SO_3 1 g + H_2O 50 cc, 濁あらばこす) + (NaHSO_3 30 g + H_2O 150 cc)] 4 cc + H_2O ($\rightarrow 100$ cc) $\rightarrow 10$ 分間放置……青色比色……

6) 光電比色計では 600~700 $m\mu$ フィルターを用い定量範囲 0.5~30 ppm, $\pm 2\%$. (肉眼では 5~30 ppm, $\pm 5\%$)

7) 分光光度計では 725 $m\mu$

8) 妨害物質 Fe^{3+} の多量, AsO_4^{3-}

9) 液温の差 $\pm 2^\circ\text{C}$ 以内を要する.

8. シリカ (SiO_2)

試料 50 cc + Am_2MoO_4 (10%) 2 cc + HCl (5+4) 1 cc $\rightarrow 5$ 分間放置 + $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (10%) 1.5 cc ……黄色比色……

1) 定量範囲 10~35 ppm, $\pm 2\%$

2) 光電比色では 410~450 $m\mu$ フィルター使用

3) 容器はすべてポリエチレン製使用

試料 10 cc + HCl (2+98) 5 cc + Am_2MoO_4 (10%) 5 cc $\rightarrow 1$ 分間後 + $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (10%) 1.5 cc + Na_2SO_3 (17%) 10 cc $\rightarrow$ ふる……比色……

4) 本法は 50 ppm SiO_2 以下に適用

5) 光電法では 615~815 $m\mu$ のフィルターを用いる. 20 mm セルで $\pm 1\%$

試料 50 cc + HCl (1+1) 1 cc + Am_2MoO_4 (10%) 2 cc $\rightarrow 5$ 分間後 + $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (10%) 1.5 cc + アミノナフトールスホン酸 [(0.5 g + Na_2SO_3 1 g + H_2O 50 cc) + (NaHSO_3 30 g + H_2O 150 cc)] 1 cc $\rightarrow 10$ 分間後……比色……

6) 本法は 3 ppm SiO_2 以下に適用

中性試料 50 cc + NaCl 1 g $\rightarrow$ 溶解 + Am_2MoO_4 (10%) 2 cc + H_2SO_4 (25%) 0.5 cc $\rightarrow 5$ 分間後分別ロウトに移す + 酢酸ブチル 50 cc $\rightarrow$ ふる $\rightarrow$ 水層 + 酢酸ブチル 20 cc $\rightarrow$ ふる $\rightarrow$ 水層 $\rightarrow 2\sim 3$ 分間通気 $\rightarrow$ 水層……比色……

7) 標準偽溶液として K_2CrO_4 0.64 g + ホウ砂 5 g + H_2O ($\rightarrow 1000$ cc) を用いる. 1 cc = 1 γ SiO_2

8) 本法の定量範囲 1~40 ppm SiO_2

9) 0.1~10 ppm の試料ではさらに次による.

上記水層 + Na_2SO_3 (飽和溶液) 5 cc $\rightarrow 10\sim 20$ 分間後……青色比色……

9. ホウ酸塩 (BO_3^{3-})

試料溶液 (B 25 γ 以下) $\rightarrow$ 磁製るつぼにとる + Na_2CO_3 0.1 g $\rightarrow$ 蒸発 $\rightarrow 110\sim 130^\circ\text{C}$ に乾かす $\rightarrow$ 冷後 + フェノールフタレイン指示薬 1 滴 + HCl (3N) 中和, さらに 0.5 cc + $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (5%) 0.5 cc + クルクミン・アセトン溶液 (0.01%, カルビノール 1% 添加) 3 cc $\rightarrow 52\sim 58^\circ\text{C}$ で乾燥 $\rightarrow$ 冷後, 赤色残分 + アセトン ($\rightarrow 25$ cc) 必要あらばこす……比色……

1) 分光光度法では 535 $m\mu$, 1 cm セル使用

2) 本法の定量範囲 0.04~5 ppm BO_3

3) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ は発色感度を大にする.

4) カルビノールはクルクミンの安定剤.

10. ヒ素 (As)

試料を容器 (右図の下部) に入れる + H_2O ($\rightarrow 20$ cc) + HCl 1 cc + KI (20%) 5 cc $\rightarrow 2\sim 3$ 分間放置 + SnCl_2 (40 g + HCl 60 cc) 5 cc $\rightarrow 10$ 分間放置 + H_2O 15 cc + 砂状亜鉛 (無ヒ素, $\phi 1\sim 1.4$ mm) 1.5 g $\rightarrow$ 直ちに装置を連絡 $\rightarrow 25^\circ\text{C}$ 水中に 60 分間放置……比色 (黄~かつ) ……

1) HgBr_2 紙の調製: 円形紙 (ϕ 2 cm, No 4 濾紙) $\rightarrow$ [HgBr_2 1 g + エチルアルコール (95%) 20 cc] に浸す $\rightarrow$ 時々ふる, 1 時間暗所に放置 $\rightarrow$ 取り出す $\rightarrow$ 暗所で自然乾燥

2) PbAc_2 紙の調製: 角形紙 (10 $\times$ 5 cm, No 5A 濾紙) $\rightarrow$ PbAc_2 (10%) に浸す $\rightarrow$ 取り出す $\rightarrow$ 自然乾燥

3) 本法の定量範囲: 1~37 As

11. アンモニウム (NH_4^+)

試料 100 cc + NaOH (30%) 0.5 cc + Na_2CO_3 (25%) 1 cc $\rightarrow$ ふる $\rightarrow$ 冷所に静置 $\rightarrow$ 上澄液 50 cc (ビベット使用) + ネスレル試薬 1 cc $\rightarrow 10$ 分間放置……比色……

1) 光電比色法では 425 $m\mu$ フィルター使用

2) ネスレル試薬の調製: (KI 5 g + H_2O 5 cc) + (HgCl_2 2.5 g + 熱 H_2O 10 cc) $\rightarrow$ ふる (生じた沈殿の一部残存) $\rightarrow$ 放冷 + (KOH 15 g + H_2O 30 cc) + H_2O ($\rightarrow 100$ cc) + (HgCl_2 2.5 g + 熱 H_2O 10 cc) 0.5 cc $\rightarrow$ ふる $\rightarrow$ 遠心分離 $\rightarrow$ 上澄液 $\rightarrow$ 着色ビンに密セシ保存

3) 蒸留によって予め NH_3 を分離する方法は次による. 試料溶液 + H_2O ($\rightarrow 130$ cc) $\rightarrow$ 蒸留フラスコに取る $\rightarrow$ 受器 [H_2SO_4 (1+15) 2 cc + H_2O 18 cc を入れたメスフラスコ] に連結 $\rightarrow$ 蒸留フラスコ中に + NaOH (30%) 10 cc $\rightarrow$ 初留 75 cc + H_2O ($\rightarrow 100$ cc), その 50 cc + NaOH (30%) 2 cc + ネスレル試薬 1 cc ……比色……

4) 本法の定量範囲: 0.01~0.4 ppm NH_4

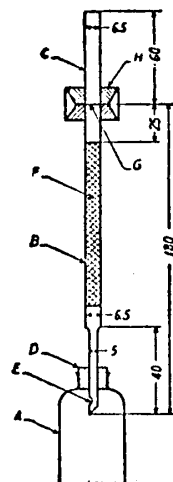
1. ナトリウム (Na^+)

試料 10 cc (天然水ならば 250 cc $\rightarrow 3\sim 5$ cc に濃縮 + H_2O $\rightarrow 10$ cc) $\rightarrow 1$ cc を遠心管にとる + ナトリウム沈殿試薬 1 cc $\rightarrow$ ふる $\rightarrow 3$ 時間以上氷冷 $\rightarrow$ 遠心分離, 残分 + エチルアルコール (95%) 3 cc $\rightarrow$ ふる $\rightarrow$ 遠心分離 (この洗滌操作 3 回), 残分 + 水 3 cc $\rightarrow$ 加温溶解 $\rightarrow$ 比色管に移す (+ H_2O $\rightarrow 10$ cc) + NaOH (30%) 7 cc + H_2O ($\rightarrow 25$ cc) + チタンエロー (0.1%) 0.2 cc $\rightarrow 10$ 分間後……比色……

1) ナトリウム沈殿試薬の調製: [$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 6ag 120 g + HAc (1N) 500 cc] + [$\text{MgAc}_2 \cdot 4\text{ag}$ 16g + HAc (1N) 500 cc] $\rightarrow 24$ 時間氷冷後 $\rightarrow$ こす

2) 本法の定量範囲: 0.8~4 ppm (30~150 ppm) Na, $\pm 5\%$

13. カリウム (K^+)



上項の1 cc→遠心管にとる+カリウム沈澱試薬1 cc→ふる→氷冷2時間→遠心分離→傾瀉, 残分+H₂O 3~4 cc→ふる→傾瀉+アセトン(0.5%) 2 cc→ふる→遠心分離(この操作2回)→残分+H₂O 4 cc→ふる→遠心分離(この操作2回)→残分+H₂O 4 cc→加温溶解→比色管に移す+水(→10 cc)+Am SCN [10 g+アセトン(80%) 300 cc] 10 cc→ふる→10分間後……青色比色……

1) 標準溶液: Co(NO₃)₂・6 ag 4.94 g+H₂O (→1000 cc), [1 cc=0.013 mg K⁺]

2) 本法の定量範囲: 0.1~2 ppm (4~80 ppm) K⁺, ±5%

試料溶液+AlCl₃ (0.2N) 数滴+HAc (またはNaAc) (→pH 5~6)→70°C に加温+テトラフェニールボロンナトリウム (0.1M) (沈澱完了よりも過剰)→こす→希醋酸で洗う→沈澱とろ紙+アセトン→溶出液+HAc (2N) 5 cc+KBr (0.1N) 1 cc+エオシン指示薬 (0.5% アルコール溶液)→AgNO₃ (0.05~0.1N) で滴定 (KBr による消費量を差引く)

1) AlCl₃ の添加と加温は沈澱を凝固させる。

2) KBr の添加は指示薬による終点色調をよくする。

14 カルシウム (Ca²⁺)

試料溶液 (中性)+H₂O (→20 cc)+醋酸 (1+2) 0.1 cc+エチルアルコール (95%) 5 cc+Am₂C₂O₄ (4%) 2 cc→30~60 分間放置……比濁……

1) 本法の定量範囲: 1~4 ppm Ca

三角フラスコ A 中に+試料 50 cc+KOH (45%) 4 cc→3~5 分間ときどきふる+KCN (10%) 0.3 cc+塩酸ヒドロキシルアミン (10%) 0.3 cc+指示薬 0.1 g→EDTA 標準溶液 [4 g+H₂O (→1000 cc) …… CaCl₂ 標準溶液 (CaCO₃ 1.00 g+HCl→溶解+H₂O→1000 cc) で標定] で滴定 (赤→青緑) ……EDTA 消費量 (A cc) の概量を知る, 別に三解フラスコ B 中に+試料 50 cc+EDTA 標準溶液 (A-1) cc+KOH (45%) 4 cc→ふる→3~5 分間放置+KCN (10%) 0.3 cc+塩酸ヒドロキシルアミン (10%) 0.3 cc+指示薬 0.1 g→EDTA 標準溶液で滴定 (総量 a cc)

$$H_{Ca} = aF \times \frac{1000}{I}, \quad C_{Ca} = H_{Ca} \times 0.400$$

E_{Ca}: カルシウム硬度 (CaCO₃ ppm)

C_{Ca}: カルシウムイオン量 (Ca²⁺ ppm)

F: EDTA 標準溶液の力価

I: 試料 cc 数

2) 指示薬調製: NANA [2・ヒドロキシ・1・(2'・ヒドロキシ・4'・スルホ・1'・ナフチルアゾ)・3・ナフトエ酸] 0.5 g+Na₂SO₄ (無水, Ca 不含) 50 g→すりつぶして均一にする。

15. マグネシウム (Mg²⁺)

試料中性溶液 20 cc+塩酸ヒドロキシルアミン (5%) 0.5 cc+CaCl₂ (3%) 0.5 cc+チタンエロー (0.1%) 0.5~0.8 cc+NaOH (4%) 2.5 cc……比色 (黄~赤) ……

1) ヒドロキシルアミンの添加は安定剤, CaCl₂ は発色促進剤である。

2) 塩類の影響を受けやすい。故に標準の方にも試料の一部を入れておく。Fe 等は KCN で隠蔽する。

3) NH₄⁺ は妨害する。この多量ある場合には NaOH (30%) 10 cc を加えて煮沸し水を加えて 20 cc とし以下同様操作する。

4) 本法の定量範囲: 1~10 ppm Mg

試料 50 cc+KCN (10%) 数滴+緩衝溶液 [NH₄Cl 67.5 g+NH₄OH 570 cc+H₂O (→1000 cc)] 1 cc+EBT 指示薬 (0.5 g+トリエタノールアミン 100 cc) 1~2 滴→ふりながら→EDTA 標準溶液 [4 g+MgCl₂・6H₂O 0.1 g+H₂O (→1000 cc) …… CaCl₂ 標準溶液で標定] で滴定 (赤味が消えるまで, a cc) …… 全硬度算出

$$H_t = aF \times \frac{1000}{I}$$

$$H_{Mg} = H_t - H_{Ca}$$

$$C_{Mg} = H_{Mg} \times 0.243$$

H_t: 全硬度 (CaCO₃ ppm)

F: EDTA 標準溶液の力価

I: 試料の cc 数

H_{Mg}: マグネシウム硬度

H_{Ca}: カルシウム硬度

C_{Mg}: マグネシウムイオン (Mg²⁺ ppm)

16. バリウム (Ba²⁺)

中性溶液 25 cc+エチルアルコール (95%) 3 cc+Na₂SO₄ (10%) 2 cc→30~60 分間放置……比濁……

1) 本法の定量範囲: 1~3 ppm

17. 鉄 (Fe)

中性溶液 20 cc+HCl (2+1) 3 cc+Am SCN (10%) 2 cc [……Fe³⁺ 比色……]+チオグリコール酸 2 滴+Am OH (2+3) 5 cc [……全 Fe を Fe²⁺ として赤色比色……]

1) Am SCN によれば定量範囲は 0.5~10 ppm Fe³⁺, ±2% (490 mμ)

2) チオグリコール酸によれば定量範囲は 0.1~20 ppm Fe²⁺, ±2% (520~540 mμ)

中性溶液+HCl (2+1) 3 cc+HNO₃ 5 滴→5 分間煮沸→冷後+H₂O (→25 cc)+Am SCN (10%) 2 cc……全 Fe 比色……

3) 本法は SO₄²⁻ が妨害する。

この場合には上のチオグリコール酸法かまたは次法による。

中性溶液+Na₂SO₄ (10%) 0.5 cc+HCl (2+1) 0.5 cc→ふる+NH₄Ac (25%) 1 cc+H₂O (→10 cc)+αα'-ジピリジル (5%, アルコール溶液) 0.3~0.5 cc→ふる→15 分間後……赤色比色……

4) 本法の定量範囲: 0.5~3 ppm Fe

試料溶液+塩酸ヒドロキシルアミン (10%) 1 cc+塩酸-o-フェナントロリン (1%) [または o-フェナントロリン 1 水化物 1 g+エチルアルコール (95%) 100 cc] 5 cc+NH₄OH (1+1) で中和 [コンゴレッド紙が赤味を示すまで]+緩衝溶液 (1N HAc + 1N NaAc 等容混合, pH 4.6) 5 cc+H₂O (→100 cc)→30 分間以上放置……

…だいたい赤色比色……

5) 光電法では 520 m μ のフィルターを用い、定量範囲 0.1~5 ppm Fe, $\pm 1\%$ (2 cm セル使用)

18. アルミニウム (Al³⁺)

中性溶液 + AmAc (25%) 5 cc + HAc 1.5 cc + H₂O ($\rightarrow$ 20 cc) + アルミノン (0.1%) 2 cc $\rightarrow$ 5 分間放置 + Am₂CO₃ [20 g + AmOH (2+3) 20 cc + H₂O ($\rightarrow$ 100 cc)] 10 cc……赤色比色……

1) 本法による定量範囲: 0.03~1 ppm

2) Fe³⁺ Cr³⁺ 等類似の反応を呈する.

19. 重金属 (Pb として)

中性溶液 30 cc + HAc (1+2) 0.3 cc + H₂S 水 10 cc $\rightarrow$ 10 分間放置……比色……

1) アルカリ塩多量あるとき感度おちる.

2) 本法の定量範囲: 1~3 ppm as Pb

3) 鉍酸酸性では濁りを生じ比色法とならない.

20. マンガン (Mn²⁺)

試料 + HNO₃ 3 cc + H₂SO₄ 1 cc $\rightarrow$ 蒸発 (硫酸白煙まで) $\rightarrow$ 冷後 + H₂O 40 cc + HNO₃ 7 cc $\rightarrow$ 残分溶解 + H₃PO₄ 5 cc + KIO₄ 0.2~0.4 g $\rightarrow$ 1 分間煮沸 + H₂O ($\rightarrow$ 50 cc) $\rightarrow$ 5~10 分間以内に……比色……

1) 本法による定量範囲 0.05~1 ppm, $\pm 1\%$ (540 m μ)

21. 銅 (Cu²⁺)

試料 50 cc (Cu 2 ppm 未満) $\rightarrow$ 分液ロートにとり + メチルオレンジ指示薬 (0.1 g + 水 200 cc) 2~3 滴 + HCl (1+2) ($\rightarrow$ 微紅色) + クエン酸二アンモニウム溶液 [113 g + H₂O 1000 cc $\rightarrow$ 溶解 + NH₄OH ($\rightarrow$ pH 9.2)] 5 cc + ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム [N(C₂H₅)₂CS₂Na 0.1 g + H₂O 100 cc $\rightarrow$ 溶解] 1 cc + CCl₄ 50 cc $\rightarrow$ 2 分間: ばげしくふる $\rightarrow$ CCl₄ 層……黄金かっ色を比色.

1) 本法の適用範囲: 0.001~2 ppm Cu, $\pm 2\%$

22. 亜鉛 (Zn²⁺)

試料 10 cc (Zn 0.04 mg 以下を含む) $\rightarrow$ 分液ロートにとり + 緩衝溶液 [M/5 酢酸ナトリウム 14.1 cc + M/5 酢酸 5.9 cc $\rightarrow$ ジチゾン溶液少量で変色しないまで洗う $\rightarrow$ 水層] 1 cc + Na₂S₂O₃ (50%) [結晶 78.5 g + 水 ($\rightarrow$ 100 cc)] $\rightarrow$ ジチゾン溶液で洗う $\rightarrow$ 水層] 1 cc + ジチゾン溶液 2 cc $\rightarrow$ よくふる $\rightarrow$ CCl₄ 層分取 $\rightarrow$ 水層につき抽出操作を変色しないまで繰り返す $\rightarrow$ CCl₄ 層合併 + Na₂S (0.05%) 10 cc $\rightarrow$ ふる $\rightarrow$ この洗浄操作 2 回 $\rightarrow$ CCl₄ 層 + 精製 CCl₄ ($\rightarrow$ 10~20 cc)……紫赤色比色……

1) 精製 CCl₄……濃 H₂SO₄ とふる ($\rightarrow$ 着色しなくなるまで) $\rightarrow$ 水洗 + CaO $\rightarrow$ ふる $\rightarrow$ そのまま蒸留 $\rightarrow$ 77°C 留分 (3 l)

2) ジチゾン溶液の調製……ジチゾン 0.2 g + 精製 CCl₄ 300 cc $\rightarrow$ 溶解 $\rightarrow$ こす $\rightarrow$ 分液ロート中で + NH₄OH (N/50) 200 cc $\rightarrow$ ふる $\rightarrow$ 静置 $\rightarrow$ 水層分取 + 精製 CCl₄ 約 50 cc で洗う $\rightarrow$ この洗浄を CCl₄ 層が淡緑色まで繰り返す $\rightarrow$ 水層 + 精製 CCl₄ 200 cc + HCl (1 N) 5 cc $\rightarrow$ ふる [ジチゾンが CCl₄ 層に移る] $\rightarrow$ 水層 + 精製 CCl₄ 少量 $\rightarrow$ ふる $\rightarrow$ CCl₄ 層合併 + 精製 CCl₄ ($\rightarrow$ 2 l) + 飽和 SO₂ 水 100 cc で表面をおおう……着色ビ

ン中に保存

3) 本法の定量範囲: 0~0.04 mg Zn, $\pm 2\%$

23. 鉛 (Pb²⁺)

試料 (中性) 10 cc + KCN (5%) 5 cc + ジチゾン溶液 2 cc $\rightarrow$ よくふる $\rightarrow$ CCl₄ 層分取 $\rightarrow$ この抽出を CCl₄ 層が着色しないまで繰り返す $\rightarrow$ CCl₄ 層合併 + KCN (0.5%) 10 cc で洗浄 2 回 $\rightarrow$ CCl₄ 層 + 精製 CCl₄ ($\rightarrow$ 10~20 cc)……赤色比色……

1) シアン化カリウム溶液の調製……KCN 5 g または 0.5 g + H₂O 100 cc + ジチゾン溶液少量 $\rightarrow$ ふる $\rightarrow$ 水層分取 $\rightarrow$ この操作を CCl₄ 層に着色しないまで繰り返す $\rightarrow$ 水層 $\rightarrow$ 精製 CCl₄ 少量で洗う $\rightarrow$ 水層

2) 試料を中性にするため NH₄OH を用いるときに濁りを生ずる場合には、ジチゾン溶液で洗ったクエン酸二アンモニウム溶液 (50%) を加えて溶解させる.

3) 鉄イオンが多量にあるときは NH₂OH·HCl (1%) 1 cc を加えて煮沸してから操作する.

4) 本法の適用範囲: 0~0.025 mg Pb, $\pm 5\%$

24. 酸素消費量

(酸性酸化法) 試料 (KMnO₄ 標準溶液 5 cc 以内に相当するように) + 水 (KMnO₄ 添加後に全量 100 cc になるように) + H₂SO₄ (1+3) 10 cc + KMnO₄ 標準溶液 (約 0.423 g + H₂O 1000 cc $\rightarrow$ 1~2 時間煮沸 $\rightarrow$ 1 夜放置 $\rightarrow$ こす……Na₂C₂O₄ 標準溶液で標定) 10 cc $\rightarrow$ 沸騰水浴中に加熱 30 分間 + Na₂C₂O₄ 標準溶液 (1 cc = 0.1 mg O) 10 cc $\rightarrow$ 60~80°C に保ちながら $\rightarrow$ KMnO₄ 標準溶液で逆滴定, 別に空試験を行う.

(アルカリ性酸化法) 試料 100 cc + NaOH (25%) ($\rightarrow$ リトマス紙青変, 更に 1~2 cc) + KMnO₄ 標準溶液 10 cc $\rightarrow$ 沸騰水浴中 30 分間加熱 + H₂SO₄ (1+3) ($\rightarrow$ リトマス紙赤変) + MnSO₄ [MnSO₄·4H₂O 約 70 g + H₂O 約 500 cc + H₃PO₄ 180 cc + H₂SO₄ 130 cc + H₂O ($\rightarrow$ 1000 cc)] 25 cc + FeSO₄ [モール氏塩 4.9 g + 煮沸し冷却した水約 500 cc + H₂SO₄ 8 cc + 煮沸し冷却した水 ($\rightarrow$ 1000 cc)] 10 cc $\rightarrow$ 室温に冷却 $\rightarrow$ KMnO₄ 標準溶液で逆滴定, 別に空試験を行う.

1) この方法は Cl⁻ 300 ppm 以上ある試料に用いる.

(重クロム酸酸化法) 試料 50 cc + 水 50 cc + N/20 K₂Cr₂O₇ 25 cc + H₂SO₄ 75 cc $\rightarrow$ 還流冷却器をつけて 2 時間加熱 + H₂O ($\rightarrow$ 約 350 cc) $\rightarrow$ 冷後 + o-フェナントロリン指示薬 (C₁₂H₈N₂·H₂O 1.48 g + FeSO₄·7H₂O 0.70 g + H₂O 100 cc) 2~3 滴 $\rightarrow$ N/20 FeSO₄ (モール氏塩) で滴定. (青緑 $\rightarrow$ 青赤)

25. 溶存酸素

試料 100~150 cc $\rightarrow$ 酸素ビンにとり + MnCl₂ 溶液 [MnCl₂·4H₂O 40 g + HCl 0.5 cc + H₂O ($\rightarrow$ 100 cc)] 0.5 cc + KI-NaOH [NaOH 36 g + KI 10 g + H₂O ($\rightarrow$ 100 cc)] 0.5 g $\rightarrow$ ビンを上下にまわして混合 $\rightarrow$ 暗所に 20~30 分間静置 $\rightarrow$ 上澄液の一部を手早く捨てる + HCl (6 N) 5 cc $\rightarrow$ 溶解 $\rightarrow$ ビーカーに移す $\rightarrow$ N/100 Na₂S₂O₈ 標準溶液で滴定.

(指示薬: デンプン溶液)

人 工 降 雨

東京電力株式会社 上之門 典 郎

I は し が き

昨今の 50 年来ともいわれるこの異常渇水が社会に及ぼした影響は極めて大きく、広範囲であった。そのうち主なものは、(1) 田植の遅延、(2) 上・下水道の水不足、(3) 工業用水の不足、(4) 電力の不足等あげれば際限がない。

中でも田植の遅延は、全国的に大きな問題となっている。東京都に於ては生活の絶対条件である上・下水道の水不足はその極に達し、当局はこれが対策に大わらわとなっていることは周知の通りである。一方電力事情はどうかといえ、これもやはり水不足のため水力発電所の利用率が極度に低下し、火力発電に頼るの他なき状態である。戦後に於て電力会社は電力の需用に対して供給力が著しく不足を生じ、大火力発電所の建設に全力を傾注した。このことにより今年のような異常渇水にも拘らず戦後の如く停電せずに電力の供給が確保されている。

さて、以上述べたように異常渇水ともなればとにかく忘れられ勝ちであった人工降雨が再び社会の脚光を浴び、渇水対策の唯一の策として社会の注目の的となるのが常のようであるが、電力会社では突然の豊渇水には関係なく絶えず実用発煙及び研究調査を行って来た。

人工降雨については Chemical Times 第 11 号に発表されているが、その後の人工降雨の研究状況を主に述べたい。

II 凝結核と氷晶核

空気中には必ず水蒸気が含まれており、この水蒸気は空気の温度を下げて行くと或る温度で飽和する。この温度を露点という。露点が 0°C 以上なら水滴、 0°C 以下なら氷晶ができるものと考えられる。しかし実際には空気の温度が露点以下に下っても自然には水滴や氷晶が出来ない場合がある、殊に氷晶はでき難い。

水滴や氷晶ができるためにはその核となるものが無く

第 1 表 人 工 降 雨 実 験 一 覧 表

東京電力株式会社

実 験 年 月 日	実 験 場 所	実 験 項 目 並 に 内 容
28 年 1 月 23 日 ~ 3 月 14 日	群馬県、田代農場	冬期の実用を兼ねた発煙実験 (木炭炉 3 台)、 沃化銀煙の拡散並に上昇気流の観測
28 年 4 月 ~	群馬県、田代湖	田代農場より 3 台を移設して本格的な実用を兼ねた発煙を開始
28 年 12 月 ~ 29 年 3 月	福島県、檜原湖	木炭炉 2 台により実用発煙
29 年 4 月 11~12 日 7 月 22~23 日	群馬県、田代湖	試作オイル・バーナーの性能及び沃化銀アセトン溶液の濃度別試験
29 年 7 月 24~27 日	群馬県、野反湖	野反湖地点の気流調査
29 年 8 月 19~21 日	長野県、大正池	大正池地点の気流調査
30 年 1 月 26~31 日	群馬県、野反湖	木炭炉を用い沃化銀煙の拡散実験
30 年 9 月 8~16 日	群馬県、万 座	塩水撒布による夏季人工降雨基礎実験
31 年 1 月 16~23 日	栃木県、戦場ヶ原	オイルバーナーを用いて沃化銀煙の拡散並びに氷晶の成長速度測定
32 年 2 月 23 日 ~ 3 月 3 日	群馬県、万 座	電気炉を用いて新氷晶核物質の氷晶核としての性能及び氷晶の成長速度測定
32 年 8 月 26 日 ~ 9 月 2 日	群馬県、田代湖	試験用沃化鉛発煙炉 (電気炉) の性能及び沃化鉛の氷晶核としての性能測定 沃化鉛発煙による雲形変化の 2 点観測
33 年 2 月 4~12 日	群馬県、赤城山、 同 山 麓	オイル・バーナー及び電気炉を用いて、地上発煙によって核が上り得る高度、密度、到達距離並に沃化銀と沃化鉛の氷晶核としての性能比較
33 年 冬 期	東京大学、研究室	水溶性凍結核に関する実験
33 年 4 月 17 日 ~ 5 月 2 日	東京大学、屋 上	日本上空の氷晶核に関する実験

てはならない。このような核は空気中には種々あって、水滴の核となるものを凝結核、氷品の核となるものを氷品核と呼ぶ、この氷品核を以前は昇華核と呼んでいた。

凝結核の主なものをあげれば亜硫酸ガス、アンモニア等吸湿性物質を含む燃焼生成物、海洋起源の塩化ナトリウム、塩化マグネシウムなどがある。

性能の良い氷品核には幾つかの種類があるが、実用或は実験にたまたま使用されているものをあげれば、沃化銀、沃化鉛、硝酸銀、沃化カドミウム等がある。これらの物質の結晶系は六方晶系であるものが多く、分子間の距離も氷の結晶と相似しているものが多い。いいかえれば、結晶形が相似であることが氷品核として有効である条件のように思われるが、幾つかの例外があるから全く一般的とはいえない。

この他人工降雨研究開始の当初より使用されているドライアイスがある。このドライアイスは以上の核物質と異り、ドライアイス自身が雨や氷の核とならず、ドライアイスは自分の周囲の空気を冷却してその中に沢山の氷品をつくらせる作用をするものである。

III 人工降雨実験

昭和 26 年 10~11 月、猪苗代附近（磐梯山）での実験、昭和 27 年、白根山及び埼玉県川越市に於て行った実験については、本誌第 11 号に述べてあるのでここではその後の実験状況について述べる。

第 1 表は 28 年以後の実験状況を示したものである。人工降雨に関する実験は 28 年以降、野外実験のみで 12 回を数え、この他室内の基礎実験は絶えず行われている。

IV 実験結果

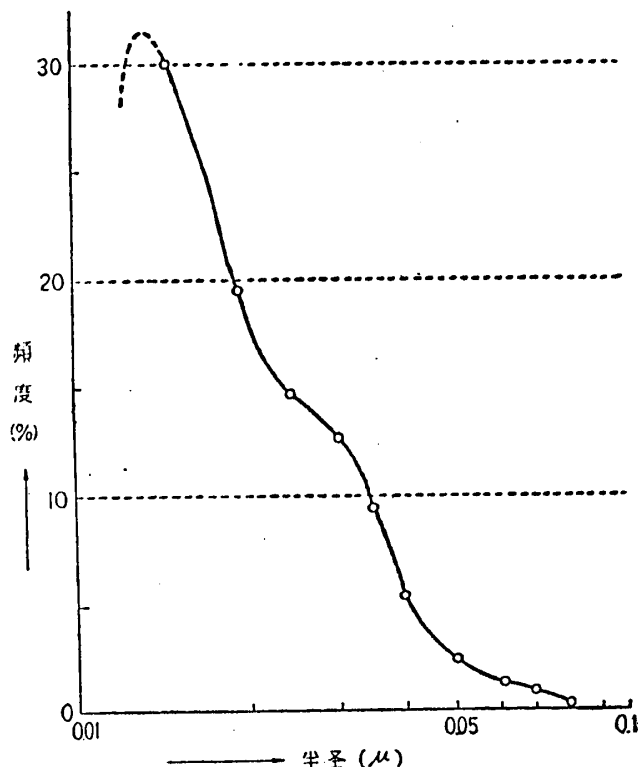
第 1 表に掲げた実験のうち主要な項目について結果を述べれば次の如くである。

(1) 沃化銀アセトン溶液の濃度と発生核数

人工降雨は、降雨に必要な氷品核の不足を補ってやることであることはいうまでもないが、経済的であってしかも有効な発煙を行うためには、発煙炉の台数を増減する方法と、沃化銀アセトン溶液の濃度を加減する方法とがある。そのためオイル・バーナーを用いて沃化銀の濃度、1%、5% 及び 10% について濃度と発生核数との関係について実験を行った。その結果は第 2 表に示す通りである。

この表によれば、1% の場合が 1 gr 当りの核の発生数は最も多く、5% は 1% の約 2 倍、10% は 1% の約 3 倍である。

又濃度 1% について電子顕微鏡によって沃化銀煙の粒度分布の測定を行い、第 1 図の如き結果を得た。



第 1 図 オイル・バーナーより発生した
沃化銀煙の粒度分布
(1% 沃化銀アセトン溶液使用)

(2) 沃化銀煙の拡散並に氷品の成長速度

沃化銀煙の拡散と氷品の成長速度の測定は数回行った。その結果沃化銀煙は拋物線状に拡散することがわかった。

氷品の成長速度については、アメリカの Houghton が求めた理論式が実験的にも正しいとされて来たが、これらの実験により成長速度は Houghton の式より遙かに大きいことがわかった。即ち成長速度は -4.4°C の時約 $0.1 \mu/\text{sec}$ であった。

(3) 沃化銀と沃化鉛の性能比較

氷品核物質として沃化銀は世界的に用いられているが、沃化鉛はまだその域に達していない。東京電力では 32 年 2 月、8 月及び 33 年 2 月の 3 回沃化鉛について精密な実験を行った。その結果、沃化鉛は氷品核物質として極めて有望であることがわかった。試みに沃化銀と沃化鉛の性能を比較すれば第 3 表に示す如くである。

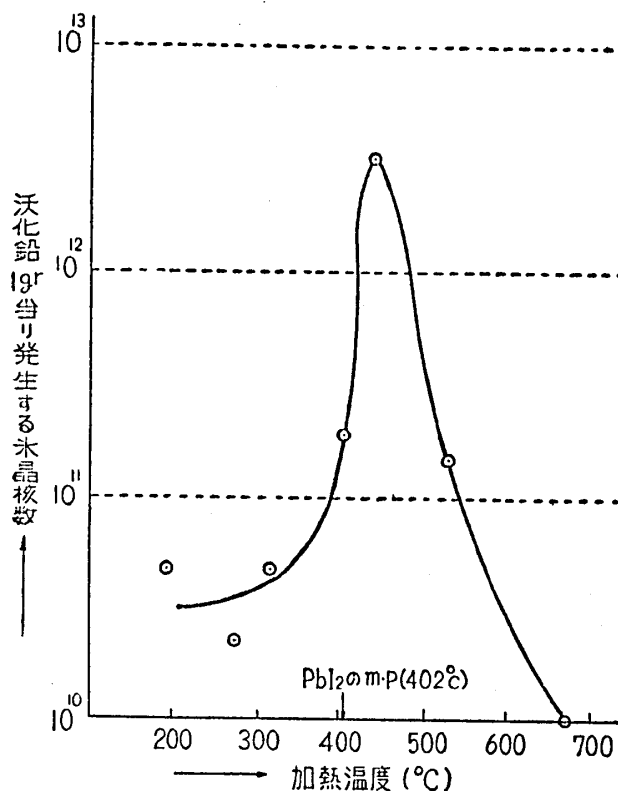
第 2 表 沃化銀アセトン溶液の濃度と発生核数

使用液	1 %	5 %	10 %
発生核数	1.1×10^{13} nuclei/m ³	1.8×10^{13} nuclei/m ³	3.2×10^{13} nuclei/m ³
沃化銀 1 g 当りの有効核数	1.88×10^{14} nuclei/gr AgI	0.62×10^{14} nuclei/gr AgI	0.55×10^{14} nuclei/gr AgI

第3表 沃化銀と沃化鉛の性能比較

物質	核化温度 (°C)	発生核数 (nuclei/gr)	融点 (°C)	紫外線の響	摘 要
沃化銀	-4	6.2×10^{13}	552	著しい	実用している5%溶液をオイル・バーナーで発煙した場合
沃化鉛	-5	4×10^{12}	402	なし	実験用電気炉で発煙した場合

この表を見れば、沃化鉛は沃化銀に比して発生核数は約 1/10、単価は約 1/2 となっており、沃化銀の方が有利のように見える。しかし沃化銀の核は紫外線によって減衰が甚だしく、その数は 10^{-3} にも及ぶとされている。従って有効核数は沃化鉛の方が多くなる。



第2図 加熱温度と発生する氷晶核数との関係

一方発煙に関しては、沃化鉛は第2図に示す如く加熱温度が核の発生数にデリケートに効くため、発生核数の最高である融点 (402°C) 附近の加熱温度を維持しなければならない。

(4) 発煙による雲形変化

32年8月、群馬県の田代湖に於て沃化鉛を発煙し、積雲の変化状況を視測した。第3図はその模様を示したものであり、発煙後約50分でこの積雲に沃化鉛の核が到着した。

この雲は核が入る前はもっと雲頂高度が低かったが、核が入ったことにより雲頭が気騰し、2つに分れてその高度は7,000mに達した。この時の雲の温度は-10°C

であった。図(A・B・C・D・E)に示す如く時間の経過と共に雲形は大きく変化を起し、積雲の上半分は氷の雲となり、その結果約16分後にはこの雲は悉く雨となって落ち消滅した。

雲の温度が-10°Cでは自然の氷晶核では氷晶化作用がなされないが沃化鉛では充分にできること、雲の位置が発煙地点の風下であったこと及び発煙時刻と雲形変化の状況などより、この降雨は明らかに発煙による効果であるということが出来る。

(5) 地上発煙と上空の氷晶核数の変化

33年2月、群馬県の赤城山頂及び同山麓(上久屋)に於て、地上発煙によって氷晶核が上り得る高度、密度、距離等について実験を行った。発煙点(上久屋)と観測点(山頂)とは標高差は約1,100m、水平距離は約15kmであり、用いた核物質は沃化銀と沃化鉛である。なお上久屋の他に既設の田代湖と野反湖でも発煙を行い、その観測も実施した。

実験地附近の地図は第4図に、実験状況並に核の観測結果は第4表及第5図に示した。第5図より明らかな如く、赤城山頂に於ける氷晶核数は発煙を開始してから約30分後に急激に増加し、発煙を止めると間もなく自然の状態に戻る。殊に昼間より日没以後の発煙の方が氷晶核数は多く現れた。このことは沃化銀の核が紫外線によって減衰する証左である。

沃化鉛は第4表に見られる如く発煙回数3回のうち全部が無限大を示した。このことより沃化銀と沃化鉛の比較に於て述べた如く沃化鉛の方が有効核数が多いことを実証している。

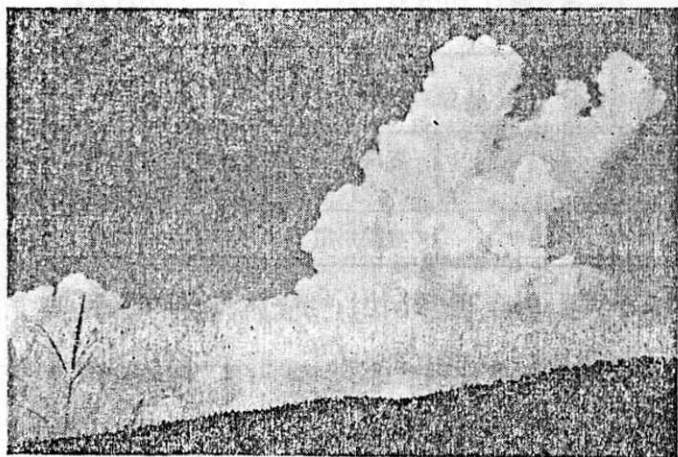
以上より地上発煙によって氷晶核は数10分後には有効高度迄上昇し、その密度は自然氷晶核の10倍以上(しばしば数100倍)に増加すること、並に到達距離も少なくとも数10kmに及ぶことなどがわかった。

(6) 日本上空の氷晶核数の変動とその発源地

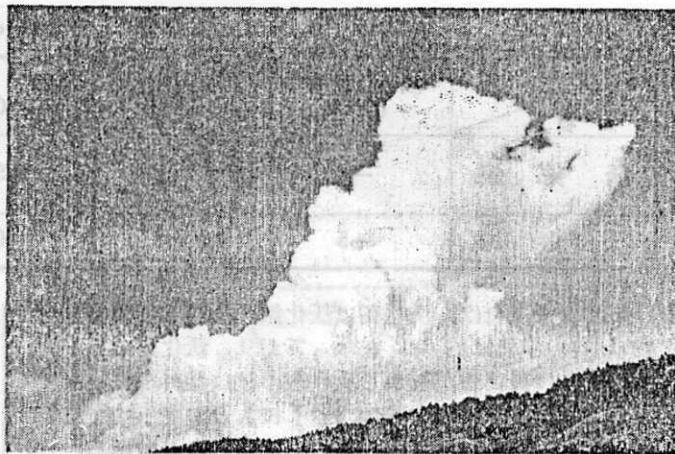
人工降雨を行う上において、自然に存在する氷晶核数やその性質を知ることは極めて重要な問題である。そのため東京大学に於て東京の上空について33年4月17日~5月2日の16日間自然氷晶核の観測を行った。尚観測は-13°C、-15°C、-20°Cの3種の温度について行い次の如き結果が得られた。なお核数の日々の変動は第6図に示す。

(a) 氷晶核数は日々極めて大きな変動をしている。

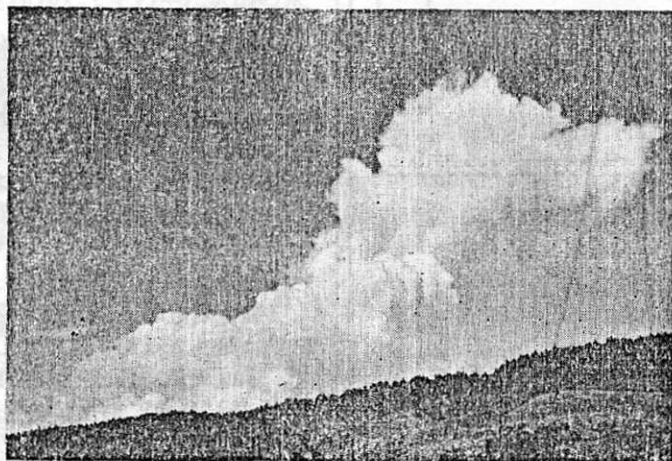
(b) 氷晶核数と大規模な気象状態との間には密接な関係がある。



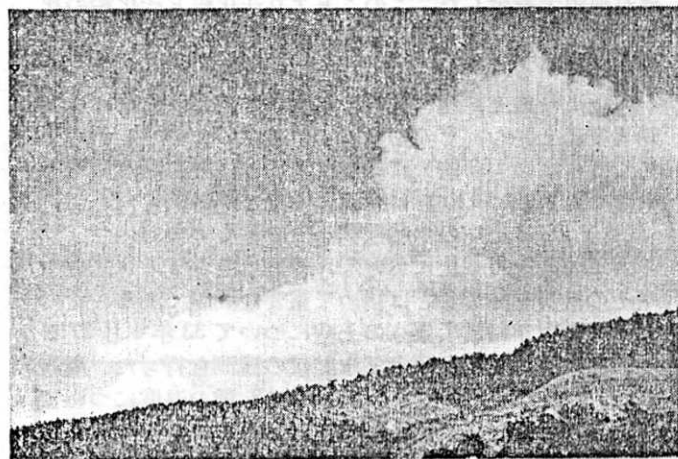
(A) 15 時 21 分 30 秒



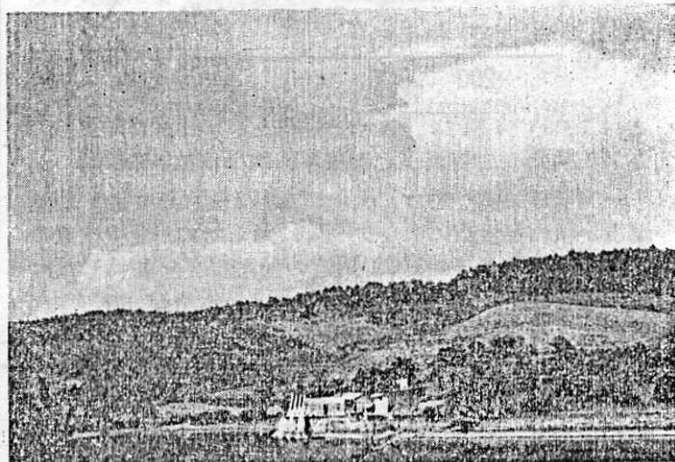
(B) 15 時 27 分



(C) 15 時 31 分

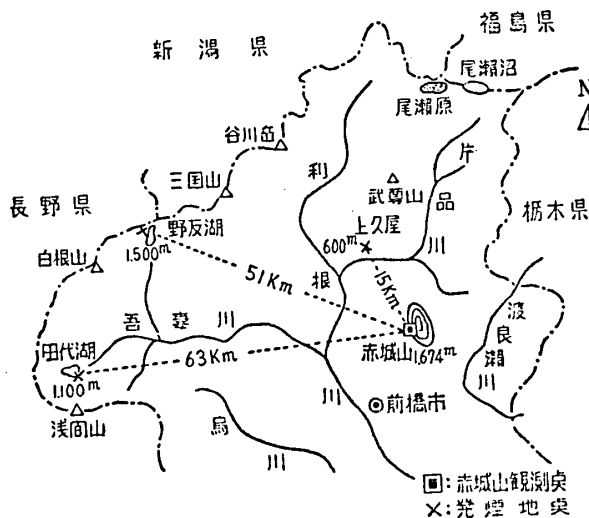


(D) 15 時 33 分

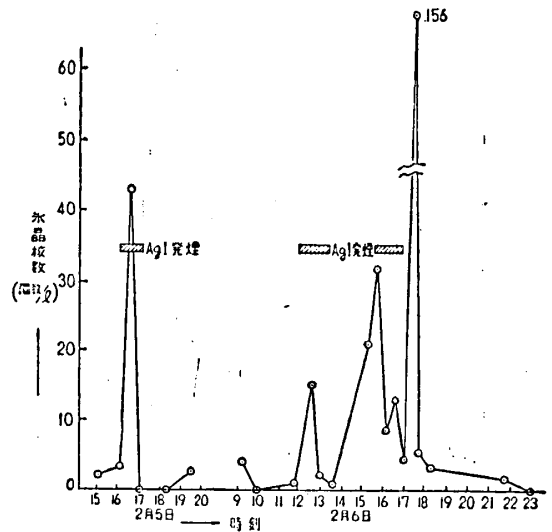


(E) 15 時 37 分 30 秒

第 3 図 沃化鉛地上発煙による積雲の変形 (昭和 32 年 8 月 27 日田代湖にて観測)



第4図 実験地附近の地図



第5図 沃化銀地上発煙による上層大気中の氷晶核数の増加

第4表 赤城山・同山麓の実験状況

発煙 月日	発煙地点	薬品名	発煙炉名	発煙時間	氷晶核数	観測時刻	摘 要
2月5日	上久屋	沃化銀	オイルバーナー	h m h m 16.00~17.00	個/l 43	h m 16.30	明らかに検出
6日	〃	〃	〃	12.00~13.00	14.5	12.35	
〃	〃	〃	〃	15.30~17.00	156	17.20	明らかに検出
8日	〃	沃化鉛	電気炉	15.50~16.30	67 ∞	16.10 16.45~17.40	明らかに検出
〃	野反湖	沃化銀	木炭炉	17.25~19.00	∞	18.55~19.10	飛雪のため前後の自然氷晶核数が不明
〃	上久屋	沃化鉛	電気炉	20.35~21.30	∞	21.30	明らかに検出
9日	〃	沃化銀	オイルバーナー	11.54~12.28	∞	12.30	飛雪のため自然氷晶核数が不明
〃	〃	沃化鉛	電気炉	14.30~15.34	∞	15.25	明らかに検出
11日	田代湖	沃化銀	オイルバーナー	15.30~17.30	∞	17.30	明らかに検出
12月	野反湖	〃	木炭炉	10.30~12.30	1.5	11.45	この時刻には到着していない

(c) 大陸の黄河上流, モンゴルの乾燥地帯から日本上空に到来した空気中には氷晶核が多く, 海洋性気団中には極めて少ない。

今迄の実験の中で最も氷晶核数の多かった日は4月20, 26, 27日であって, これらの日には大陸に風塵があり, 日本全般に黄砂の来襲が報告されている。

(d) 日本上空の氷晶核の中の極めて多くの部分は黄河上流地方からモンゴルにかけての乾燥地帯に源をもっている。この附近の表土中には極めて有効な氷晶核として作用する鉱物粒子が存在し, -13°C 以上の温度で核作用をするものがある。

(e) 氷晶核数が極めて少く, 雨を起させ, 或は力学的

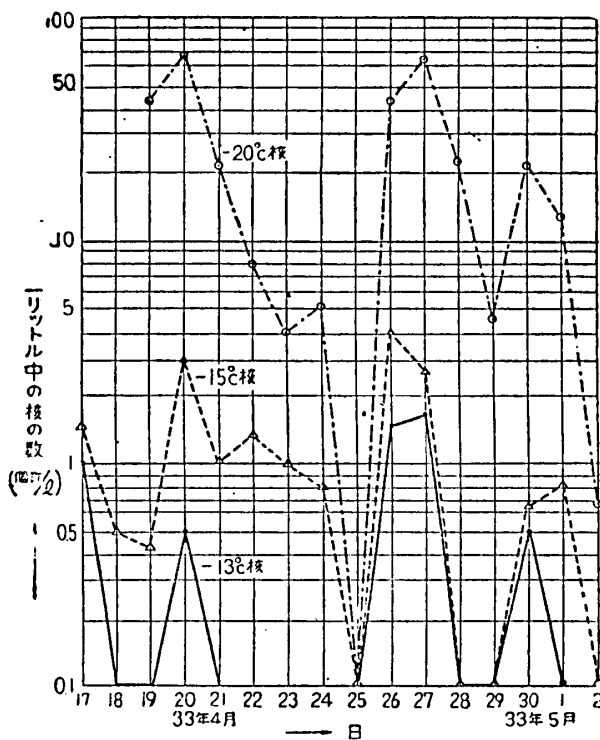
可能降水量をすべて降らせるために充分な核数がない場合がしばしばある。特に海洋性気団に於ては多くの場合核数は不十分である。従って人工氷晶核の種蒔によって降雨を開始させ, 雨量を増大させることの可能な場合がしばしばある。

V 種蒔の方法

既に述べたように大気中の核には凝結核と, 氷晶核とがあり, このうち降雨現象に必要なものは, 氷晶核又は特に大きな凝結核(巨大凝結核)である。その何れをまくことによって種蒔の方法も異なる。以下に現在実用或は実験に用いられている種蒔法の主なものについて述べる。

(1) 飛行機法

この方法は飛びながら雲の中へ直接核物質を蒔く方法



第6図 東京に於ける自然氷晶核数の日々の変動

であって、巨大凝結核も氷晶核も蒔くことができる。ドライアイスは 2cm^3 位の大きさに砕いて撒布する。塩化カルシウム、塩化マグネシウム、食塩等の巨大凝結核は粉末のまま撒布する方法や、水溶液として撒布することもある。沃化銀は可燃性の液体に溶かして機内で燃焼発煙する。

(2) 気球法

これは気球に浮力をつけ、ドライアイスや沃化銀等を吊して地上から放球し、適当と思われる高度に達した時温度リレーが動作して種蒔を行う方法である。

(3) 地上発生法

これには種々の方法があるが、何れも核を上昇気流によって上空に運ぶもので広く用いられている。その代表的なものをあげれば下記の通りである。

(a) 液安法：これは沃化銀を液体アンモニアに溶かし、その蒸気圧でスプレー・ノズルから噴出させる方法である。

(b) オイル・バーナー法：これは沃化銀アセトン溶液と助燃剤の軽油とに kg/cm^2 の圧力をかけ、ノズルから噴射し点火発煙する方法である。

(c) 木炭炉：これは沃化銀アセトン溶液を長さ 2cm 厚さ 1cm 位の長方形に切った木炭に浸透させ、アセトンを蒸発させて木炭炉にて発煙する方法である。

(d) 電熱法：これは沃化銀アセトン溶液をシリカゲルに附着させたものや、沃化銀タブレットを電熱器で加熱蒸発させる方法である。

(e) 電気炉法：これは核物質をルツボに入れ、電気炉にて加熱蒸発させる方法である。

以上の如く発煙方法は種々あるが、東京電力ではこのうち木炭炉法、オイル・バーナー法、電気炉法を使用しており、その性能も異なる。第5表はその性能を示したものである。この表のうち、電気炉は核物質が異なるため直接比較することはできないがオイル・バーナーは木炭炉に比較して核の発生数が約20倍あり又取扱も容易である。

第5表 発煙炉の性能

発煙炉名	核物質名	核発生数 (nuclei/gr)	摘要
木炭炉	沃化銀	1.0×10^{13}	沃化銀の濃度 1%
オイルバーナー	沃化銀	1.88×10^{14}	同上
電気炉	沃化鉛	4×10^{12}	

VI 全国的人工降雨研究状況

日本に於ける人工降雨の研究は、各電力会社が主体となってその地区の大学や気象官署の協力を得て行っている。昭和26年に各社とも本格的な研究に着手し現今も続行されている。その後の研究状況を地区別に示せば第6表の如くであって、各地区とも広範囲な研究を行っている。

VII 効果判定

人工降雨に関する研究は複雑多岐に亘っているが、中でも効果の有・無及び効果量の判定は最も困難な問題である。人工降雨の研究は世界でも、アメリカ、ソヴィエト、オーストラリア、ドイツ、フランス、イギリス等、多くの国々が行っており、効果の判定もなされているが、甲論乙駁で決定的な判定法がない状態であった。100回以上の飛行機実験がなされた結果、雲頂の温度が -7°C より低くて雲の厚さが地面と雲の間の距離より大きい場合には必ず局地的な雨を降らせることができることがわかった。

しかし低気圧に伴う大規模な雨については数年前まで効果の有・無で夫々の主張が対立していたが最近効果については肯定的となり、効果量の判定が問題となっている。日本に於ても同様、各地区とも効果の有ることは認め、効果量の判定に関する研究が盛んに行われている。

東京電力では実用兼効果判定資料の蒐集に着手してから5ヶ年を経過したので、その資料に基いて32年に統計的方法によって効果判定を行った。その結果次の如き結論が得られた。

(1) 冬期に於ては月に3回以上発煙を行った場合、風下地域の降水量は増加しており、増加率は20%以上であった。

(2) 冬期の1つである1月の降水量を調査すると、1953年以降の発煙を行った相続く5年間は、32年の如く異常渇水(37年ぶり)を含むにも拘らず1921~1952年のどの連続5年間よりも平均して

第6表 各地区の研究状況

地区	項 主な核物質 の名称	発煙撒布の 方法	基礎実験並に研究項目
北海道	沃化銀 食塩	液安法 食塩法	雨水中の塩素の比色定量法、大気中の微粒子と雨滴の相互作用、雲中の雨滴の粒径分布の実測、大気及び雨中の食塩粒子の検出法、雨中滴の非吸湿性粒子の粒径分布の測定、雪の結晶習性に関する実験、食塩法による人工降雨実験、雨・雪の塩素含有量の測定
東北	沃化銀	液安法	標準偏差法による効果判定と増雨量の算出、大気中の沃化銀粒子の濃度分布の実測、シリカゲル及び活性アルミによる氷晶の成長、電子顕微鏡による雲霧粒の研究、只見川流域附近の効果判定、海塩核の高度分布と雲粒中の海塩濃度の測定、氷晶析出の限界濃度と温度との関係調査
東京	沃化銀 沃化鉛	オイル・バーナー法 木炭炉法 電気炉法	沃化銀煙の拡散並に氷晶の成長に関する実験、霧中へ食塩水を噴霧し、これによる雨粒成長の測定、微水滴の凍結に関する実験、過冷却微小水滴の凍結実験、過冷却霧中における氷晶の成長速度測定、食塩水撒布による人工降雨実験、人工降雨効果判定法の研究、地上発煙によって上空の氷晶核数の変動に関する実験
中部	沃化銀	軽油バーナー	酸化物の人工降雨実用化実験、氷晶核物質に関する研究、沃化銀による実験、ニッケル煙による実験、化学物質の核化温度の測定
北陸	不明	不明	常願寺川に於ける実験
関西	沃化銀	電熱法	分散分析法による増雨量の算出、正関係にある両地域との回帰線による効果判定、二元配置法による増雨量の算出と電力量換算、沃化銀単結晶の表面における氷晶の成長測定、実用発煙の効果判定
九州	沃化銀 ドライアイス	液安法 気球法	気球飛翔法の実用化実験、雨滴成長の考察、沃化銀地上発射の実験、飛行機による実験の降雨域の発生・成長及び移動の確認、飛行機及び風船による暖候期人工降雨実験、大気中の拡散に関する研究

降水量が多かった。この期間沃化銀の作用地域では降水量が平均して 50% 多く、非作用地域に比して 23% 多かった。

- (3) 以上より、冬期には風下 100 km 以内の土地で沃化銀が有効高度まで上昇し、この地域内に降水量を増加させる見込がかなり強く存在するといえる。
- (4) 夏期については発煙回数が少ないことと、風向が一定しないため結論が得られなかった。

Ⅷ 今後の人工降雨

人工降雨の研究は、開始してより今年で 8 年目を迎えた。この間に於て各地区とも凝結核や氷晶核について、自然に存在する核や人工の核に関する研究を初め、発煙方法、効果判定の方法等、広範に亘って研究実験を行い大きな成果を挙げて来た。

一方各地区の研究成果の発表と検討を行うための「人工降雨研究連絡会」を組織し、年に 1~2 回の全国大会を開催し今年でこの会も第 11 回を数えるに至った。

又、人工降雨の研究に伴って、効果の判定と効果量を解析する一環として「水気象全国研究検討会」が誕生し、人工降雨研究連絡と同様年に 2 回大会を開催し、今春で第 11 回を迎えた。この会は主として降水機構、雨量観測の方法及び面積雨量と河川流量の解析等について研究を行っている。

効果判定については、研究者グループに於て過去の各地区毎で行われた判定を統一的方法で再検討すべく近く之が判定に着手する運びとなっている。

今後の人工降雨の研究に於ては、幾多の残された研究課題はあるも、まず第一に効果判定に関する研究を行い、水気象研究検討会の研究結果と相俟って効果量(電力量)を求めるべきであろう。

IX むすび

今迄の人工降雨の研究は電力会社が主体となって行われて来たが、本年より東京都水道局が水源確保の目的から研究に着手することになり目下準備中であることと、読売新聞社にて東京大学と協同で今夏に飛行機による実験を行い、今迄の未開の分野にメスを入れることになっている。東京電力に於ては之が実験については地上発煙装置、地上観測網並びに通信網等により全面的な協力を行う。

このように人工降雨は年を経るに従って益々発展し、多くの機関が研究に参加しつつあることは、研究に携わる者はもとより、日本の人工降雨研究のために寄与する所は大なるものと信じ、慶賀にたえない。

最後に東京電力の人工降雨研究開始の当初より御指導下さった、気象官署、東京大学の方々に感謝すると共に、核物質の研究に特に御協力を戴いた関東化学 K.K. に厚く御礼申上げる次第であります。

KSCN MW 97.19

[illegible]

試験は世界各国でその独得の規格で生産され品質を保証していますが主要試験について表に括弧でみました。号を追って発表します。略号は次の通りであります。JIS……日本工業規格、ACS……American Chemical Society Specifications、USP……The United States Pharmacopeia.

—— 実験から実用へ ——



—— 新 製 品 ——

人工降雨用

ヨウ化銀 全国電力会社で
ヨウ化鉛 御使用頂いております

有機試薬

ネオクップロイン
バンフェナントロリン

水質分析と試薬

A 5 版 120 頁 価 450 円 24

付 工業用水を対象とする東北地方主要河川の水質

東北大学教授 加藤多喜雄 博士 著

工業用水の問題は、最近特に重要視されておりますが、その水質分析を試薬の面より解説したのが本書であります。試験研究所、各工場より好評を頂いております。図書室、研究室に是非御備え下さい。

ガスクロマト用試薬

最近の機器分析の進歩は目覚ましいものがあり、殊にガスクロマトグラフィーの応用は生産工程の品質管理に活用され、その分析速度と微量試料で満足できる結果が得られ、各方面で賞用されています。

今般関東化学株式会社でもその点に着目し、ガスクロマト用試薬を発売することとなりました。その品目は次の通りであり順次増加される予定であります。

UNION CARBIDE AND CARBON CORPORATION

Molecular Sieves 4A 1/8 in, 4A 1/16 in, 5A 1/8 in, 5A 1/16 in, 13X

CICA Brand

Acetonyl Acetone
Benzyl Diphenyl
Benzyl Ether
Diethyl Formamide
Dimethyl Formamide

Diethyl Phthalate
n-Dodecane
Ethyl Acetoacetate
n-Hexadecane
Liquied Paraffin

n-Octadecyl Alcohol
Paraffin Wax
Tetradecyl Alcohol
Tri-cresyl Phosphate

編 集 後 記

◎気象庁開設以来の異状渇水について豪雨を伴った台風の襲来と、このところ東京は異状天候に終始しています。このとき、東京電力株式会社 上之門課長殿より人工降雨の実験結果についての貴重な資料を頂きましたことを厚く御礼申し上げます。

◎北里研究所 長木博士の玉稿は細菌検索の一般常識涵養に役立つもので、読者諸賢より好評を受けるものと確信いたします。御多忙中をまげて御寄稿頂きましたことを有難く御礼申し上げます。

◎工業用水の水質検査は工程管理上重要な事項であると冒頭に加藤博士が述べられておりますが、試薬の面から見ても、いかに多品種が使用されるかが判然とし、用途としても重要であることを今さらながら痛感されます。

関東化学の試薬懇談会の資料としての先生の玉稿を発表させて頂きました。

◎5月衆議院総選挙に於いて見事当選された関東化学株式会社 野沢社長は国会よりの東北地方公務出張中健康を損はれ、現地にて入院加療中ではありますが経過も良好で、近々帰京される予定の由、一日も早く快癒されるよう御祈り申し上げます。

◎関東化学株式会社では最近の試薬需要傾向が機器分析に重点視向されているので、ガスクロマト用試薬の生産に努力する一方オルトフェナントロリン系の試薬の試製に着手いたしております。

また食品添加物薬品類の量産に乗り出しました。

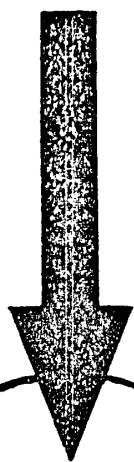
◎ケミカルタイムス次号はガスクロマトグラフィーを主体として刊行いたします。御期待下さい。



営業種目

分析用試薬 試験研究用試薬 教育実験用試薬 顕微鏡試薬 指示薬 生化学試薬 ポーラロ用試薬 光電比色用試薬 ガスクロマト用試薬 触媒用試薬 鍍金用薬品 鍍山用薬品 写真用薬品 製版用薬品 食品添加物 医薬原料 特殊工業用薬品

試薬



主要製品

水酸化カリウム・水酸化ナトリウム・エチルアルコール・グリセリン・チオシアン酸アンモニウム・チオシアン酸カリウム・リン酸二ナトリウム・ヘキサメタリン酸ナトリウム・炭酸アンモニウム・硫酸第二鉄アンモニウム・固形硫酸化水素
ETA・EBT・NANA・ムレキサイド・フェニルフルオリン・クップロン・ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム・ネオクップロイン・0-フェナントロリン・バソフェナントロリン

関東化学株式会社

本社 東京都中央区日本橋本町 3-7 Tel 03 5216 (代表) -9
工場 埼玉 出張所 札幌 九州

大阪関東化学株式会社

横浜関東化学株式会社

発行所 関東化学株式会社内 045-126-19
ケミカルタイムス社
発行 義行