

(1) Ochiai, T., Saito, S., Ito, S., Tamagawa Hot Spring, Japan: Geology 1987, 15, 701.

(2) Battou, B., Gauthier, T., and Vassal, J.: Geology 1989, 17, 383.

玉川温泉酸性水の中和に伴う沈殿生成物

岩手大学工学部応用分子化学科

梅 津 芳 生

(平成5年4月21日受付、平成5年5月11日受理)

Precipitation Products formed by Neutralization of The Tamagawa Hot Spring Acid Water

Yoshio UMETSU

Department of Applied Chemistry and Molecular Science,
Faculty of Engineering Iwate University, Ueda, Morioka, Japan

Abstract

The neutralization of the acid water from the Tamagawa Hot Spring, Akita Prefecture, Japan with crushed limestone was investigated from the background of clarifying the behavior of the artificial sediments formed by the water treatment in river. With the rise of pH of the river water in the neutralization process, the rate of the reaction decreased gradually by the formation of insoluble film such as aluminium hydroxide and calcium fluoride on the surface of the limestone. In case of the treatment of the acid water containing highly concentrated SO_4^{2-} ion of more than 1400 mg/l, gypsum was also precipitated on the surface of the limestone. In addition, the impurities in the limestone such as α -quartz, illite and chlorite were separated out during the neutralization process and then covered the surface of the limestone together with the precipitates mentioned above. According to the ζ -potential measurement, the fine particles of clay minerals were found to coprecipitate with Al^{3+} ion in the river water and to accumulate on the river-bottom as sediments. The preoxidation of Fe^{2+} ion with *Thiobacillus ferrooxidans* bacteria was also tried to separate it at lower pH before the neutralization. However, Fe^{2+} ion was hardly oxidized, because the bacteria were inactivated by a high Cl^- ion concentration.

1. 緒 言

秋田県玉川温泉における大噴泉は泉温98°C, 溢出量約9 m³/min, pH 1.3で多量の塩酸ならびに硫酸を含有する塩酸卓越型強酸性泉で、多くの研究者によって報告されているきわめて特異な温泉である¹⁾。大噴泉は玉川温泉地区の酸性水負荷量の96.4%を占め、流域一帯における酸害の根源になっている。このため、古くから除毒方法が試みられたが根本的な解決策を見い出せなかっただ。1979年になって建設省により恒久的石灰中和が検討され、中和最適条件を求めるための試験研究がなされた^{1,2)}。その結果をふまえて、1989年玉川温泉地内に、下部が安息角60°をもつ高さ1.94mの円錐形、上部が直径3.05m、高さ1.92mの円筒形で内容積18.6m³のプラスチック製

反応槽を6基設置し、中和剤として粒径5~25mmの塊状石灰石を用い、酸性水は反応槽の下部から導水し上部から溢流させる上向流接触方式で中和事業を行っている。大噴泉水の95%を取水し、pH 8.4総酸度減少率を75%に保てば玉川ダム地点でpH 4台を確保できることが水質調査で確認されており、玉川の清流化が促進されつつある。しかし、中和事業は同時に副産物である沈殿物を生成し、河川へ排出されるから河道での堆積がおこりうる。

本研究は玉川温泉酸性水の石灰石による中和によって生成した沈殿物や懸濁物について検討を加えたものである。

2. 実験方法

酸性温泉水は大噴泉水を用いた。水質は一例としてTable 1に示した。

石灰石は岩手県赤沢の白竜石灰化工(株)製の粒径5~25mmを用い、純度は CaCO_3 として98.86%である(Table 1参照)。

中和反応は10Lの小型円錐一円筒型反応槽を使用して現地で試験したが、一部は温泉水を採水し、研究室に持ち帰って行った。所定時間反応後、石灰石表面観察、水質分析および懸濁物の組成について測定した。ゼータ電位は石英ブリッゲスセルを用いたマイクロ電気泳動装置を用いて顕微鏡観察によって測定した³⁾。

3. 結果と考察

玉川温泉酸性水はマグマ発散物が比較的短時間に循環する天水によって混合され、湧出過程において安山岩質岩石成分を溶解変質させながら湧出していると推察されている⁴⁾。地殻の平均化学組成量と玉川温泉大噴泉水質を比較するとCaを除いて含有成分順位がよく一致しており⁵⁾、温泉水成分は岩石成分の溶出に依存していることが理解できる。

3.1 石灰石表面への付着沈殿物

塊状石灰石で中和する場合、中和促進によって酸溶液のpHが上昇する。 CaCO_3 の中和能力はpH 4.0付近から急速に減少するが、時間をかけるとpH 6台までは到達できる。しかし、実操業における中和は流れの中で行われるので酸と石灰石との接触時間に制限があり、みかけの滞留時間が

Table 1 Chemical composition of Tamagawa hot spring and limestone

Ohbuke acid water at Tamagawa hot spring								1992.8.10	
pH	Na^+	K^+	Li^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Fe^{2+}	T-Fe	Al^{3+}	Cl^-
1.31	33	26	0.01	99	35	68	69	72	2218
SO_4^{2-}	F ⁻	Br ⁻	I ⁻	SiO ₂	B	T-As			
889	68	0.01	0.1	285	12	1.9			

mg/l, Except pH.

The trace elements detected by X-ray fluorescence analysis: Ba, Pb, Cu, Zn, Cr, P, Ni, Mn, Sr, Ra.

Limestone (Hakuryu Sekkai Kako LTD)

CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	P_2O_5	MnO	SiO ₂
55.36	0.30	0.08	0.09	0.016	0.03	0.34

Wt. (%),

The trace elements detected by X-ray fluorescence analysis: Sr, S, As, Zn, Cu, C, Ti, F, Cr, V, Pb, P.

5 min で pH は 3 台までしか上昇されない。液性を pH 3 台に保つと、酸溶液中の SO_4^{2-} 濃度が 1400 mg/l 以上では岩石表面への石膏の付着量が急激に多くなる⁶⁾。また、 SO_4^{2-} が高濃度で高温ほど析出石膏は柱状で岩石表面に対して垂直に、しかも、ち密に被覆するので中和反応速度はさらに遅くなる。中和反応の妨害は pH 変化によって析出する難溶性の沈殿物や石灰石の不純分である酸不溶物ならびに酸性水からの遊離硫黄などがマトリックスとなって未反応の石灰石を取り囲むことによってもおこる。玉川温泉地内において、石灰石野積型簡易石灰中和時期にはこの現象がみられ未反応の石灰石塊が埋れたままになっていた。

中和反応過程における石灰石を取り出し、水洗したのち乾燥すると石灰石表面に堅い白色皮膜の付着がみられた。走査型電子顕微鏡(SEM)による石灰石の断面写真を Fig. 1 に示す。Fig. 1 の明るい部分が皮膜である。石灰石断面を走査線に沿って蛍光 X 線分析した結果をも SEM 写真に載せた。Ca, Al 含有濃度はピークの高さとして示され、皮膜はアルミニウムに富んでいることがわかる。

白色皮膜について化学分析した結果、0.83~1.12% の F が含まれていたこと、皮膜物の塩酸不溶物は X 線的に CaF_2 が同定されたことから、Fig. 1 の皮膜物中の Ca は CaF_2 として存在しているものと推察した。しかし、フッ化物イオンは水酸化アルミニウムにも吸着されるので、すべての F は CaF_2 の形をとっていないかも知れない。

石灰石表面を取り巻く付着沈殿物は低 pH 酸性水を速い流速で通水すると、溶解したり攪乱されたりして剝離し、岩石表面は清浄化され中和反応は向上する。反面、沈殿物は槽外へ排出されるから策を取らない限り河川への流入は避けられない。処理場では中和槽系に接続して、沈殿池の役割をも兼ねた大型の耐酸コンクリート製貯留槽を設けてある。貯留槽には非常に備えて石灰石塊を敷いてあり、重質の懸濁物はここで沈降するが、大半は河川へ流入されている。この懸濁物質の量は急流をもつ玉川における土砂運搬量にくらべれば微々たるものと計算されている。それでも、反応槽からの溢流水には平均 30 mg/l の懸濁物質が含まれていて、酸性水のそれは平均 3 mg/l であるから懸濁物量が 10 倍にもなって排出されている。大噴泉の湧出量を 9 m³/min として単純に計算すると 0.4 ton/day の懸濁物質が河川へ負荷されることになる。

中和反応で生じる懸濁物質はその化学組成から、石灰石中の脈石や粘土鉱物に由来していることがわかった。石灰石を塩酸で溶解した時の酸不溶物の組成とよく類似していて、重質の酸不溶物の組成は

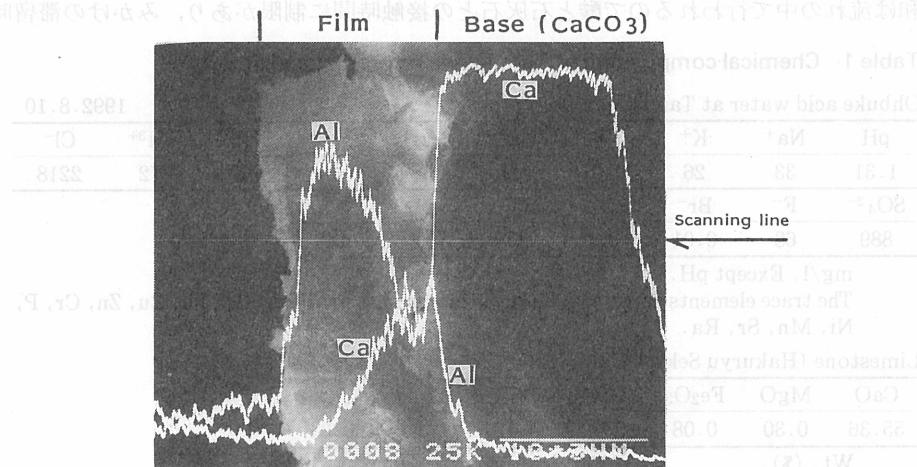


Fig. 1 SEM and X-ray fluorescence line analysis of deposit film on limestone surface

解分中にはチタンを含むスピネル構造をもつマグнетサイトも同定している。脈石はシリカ分が多く、細粒で軽い薄片状として沈降する。pH 3.5における反応水中の Al^{3+} の含量が中和前の酸性水のそれより 5 %ほど減少したが、これは懸濁物質や Fe^{3+} の水酸化物などへの吸着沈殿によるものであろう。 Fe^{3+} は 95 %以上の減少がみられている。

中和によって石膏が析出しない 920 mg/l の SO_4^{2-} 濃度をもつ酸性水⁷⁾ の中和反応懸濁物質の粉末X線回折図をFig. 2 に示した。回折図の(A)がそれである。(A)には、化学分析の結果、石膏の量が 2~3 %と微量であるにもかかわらず、石膏のピークのみが顕著に現われている。これは反応水でぬれた懸濁物質をそのまま室温乾燥したため、 SO_4^{2-} が微量でも結晶性のよい石膏としてピークがみられるものであろう。(A)を水洗し、石膏分を溶解したのち濾過し、固体物についてX線回折測定したところ(B)のような回折図が得られた。結果、石膏のピークが消滅し、 α -石英を含むイライトやクロライトの粘土鉱物が同定された。粒子はザラザラした感触をしていたので、別に用意した多量の(A)を 20 l のポリ容器に入れた水に懸濁させ、5 時間静置後、水面から 4 cm の深さより上の部分をサイフォンで微粒子を吸いあげ、遠心分離にて固体物を得、室温乾燥したもののがX線回折図をFig. 1 の(C)に示した。(C)には顕著なピークはみられないが幅の広い 3 つの山がみられ、化学分析の結果 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ として 0.76 のモル比をもった鉄質を含むアロフェン様⁸⁾ の回折図が得られた。大噴泉水を水酸化ナトリウム溶液で pH 5.0 まで中和した沈殿物は鉄分を微量に含む $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比 1.8~1.9 の組成をもつ共沈物で、その X 線回折図は $2\theta = 20 \sim 30$ 付近にごくだらかな山が少しみられるものの、Fig. 2 の(C)ほど顕著なピークの山はみられなかった。

3.2 溶存ケイ酸分の Al^{3+} および Fe^{3+} との共沈

酸性水の pH の上昇にともなう析出沈殿物の挙動を考察する目的で、市販のシリカならびにアルミニウムおよび鉄の塩化物および硫酸塩を用い、溶存ケイ酸の共沈に及ぼす Al^{3+} および Fe^{3+} の影響を調べた。ケイ酸溶液は水酸化ナトリウム溶液で溶解させたシリカを SiO_2 として 300 mg/l

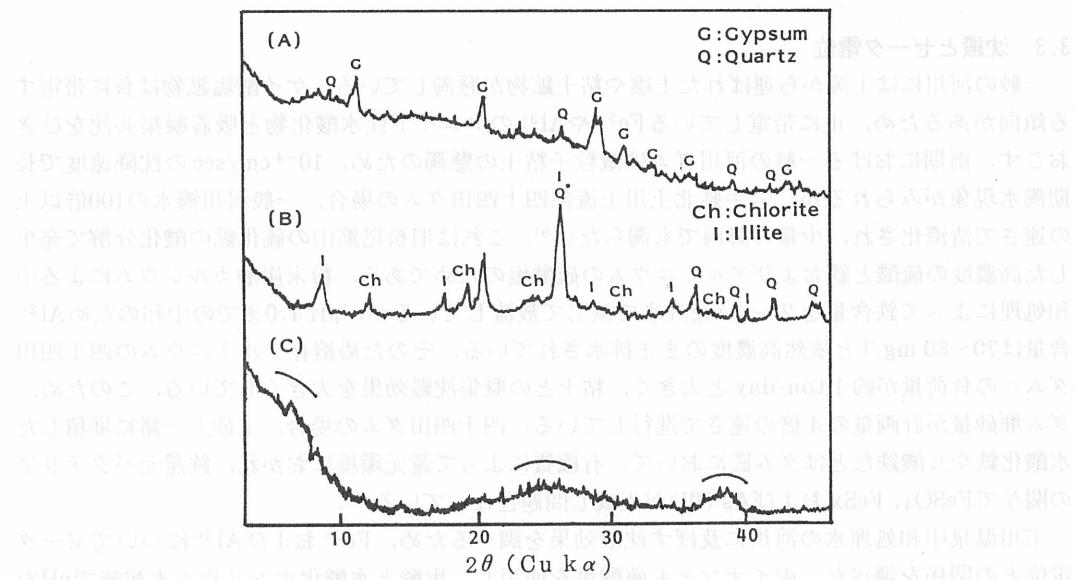


Fig. 2 X-ray diffraction of precipitate by neutralization of Tamagawa acid water with crushed limestone
(A): Neutralization precipitate, (B): Precipitate washed with water, (C): Elutriated precipitate.

Table 2 Effect of Fe^{3+} and Al^{3+} on coprecipitation of dissolved silica

Molar ratio	$\text{AlCl}_3/\text{SiO}_2$		$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\text{SiO}_2$		$\text{FeCl}_3/\text{SiO}_2$		$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{SiO}_2$	
	0.1	0.5	0.1	0.5	0.1	0.5	0.1	0.5
Decreased silica (%)	45.7	82.5	35.1	47.6	27.8	55.6	26.9	54.5

Initial silica 300mg/l; pH5.6; Temperature 50°C.

に調製したものである。液性はpH 8位に調整し貯蔵した。別に調製した Al^{3+} および Fe^{3+} 溶液はケイ酸溶液100 mlに対し、1 mlを加えるようにした。pH 5.6, 50°C, 200 rpmで30 min攪拌したのち溶存ケイ酸濃度から減少率を求めた。結果をTable 2に示した。これら反応溶液の0.1 μm のメンプランフィルター通過液には Al^{3+} および Fe^{3+} は僅かしか溶存していない、ほとんど水酸化物としてケイ酸分と共に沈していった。ケイ酸の共沈率は添加する Al^{3+} および Fe^{3+} の量に影響され、塩化物の添加において大きい。また、傾向として Fe^{3+} よりも Al^{3+} の方が凝集沈殿性がよいことがわかった。同様に岩手県北上産のアロフェン粘土の添加による影響も試みた。同粘土は水簸物として、 SiO_2 25.91%, Al_2O_3 28.07%, Fe_2O_3 3.37%のものである。結果をFig. 3に実験条件とともに示した。Fig. 3から、pH 5.6では粘土無添加の場合、経時的にほとんど沈殿がみられないのに、粘土の添加によって速い時間に大部分が共沈していることがわかった。24時間では88%の共沈率を得ている。

3.3 沈殿とゼータ電位

一般的の河川には上流から運ばれた土壤や粘土鉱物が懸濁している。ケイ酸塩鉱物は負に帯電する傾向があるため、正に帯電している Fe^{3+} や Al^{3+} のコロイド性水酸化物と吸着凝集共沈をひきおこす。雨期における一般の河川ダムは微粒子粘土の懸濁のため、10⁻⁴ cm/secの沈降速度で長期濁水現象がみられるが、岩手県北上川上流部四十四田ダムの場合、一般河川濁水の100倍以上の速さで清澄化され、少量の降雨でも濁らない⁹⁾。これは旧松尾鉱山の硫化鉄の酸化分解で発生した高濃度の硫酸と鉄およびアルミニウムの硫酸塩のためである。粉末炭酸カルシウムによる中和処理によって鉄含量を2~3 mg/lまで減じて放流しているが、pH 4.0までの中和のため Al^{3+} 含量は70~80 mg/lと依然高濃度のまま排水されている。そのため溶存アルミニウムの四十四田ダムへの負荷量が約1 ton/dayと大きく、粘土との凝集沈殿効果を大きくしている。このため、ダム堆砂量が計画量の4倍の速さで進行している。四十四田ダムの場合、土砂と一緒に堆積した水酸化鉄やヒ酸鉄などはダム底において、有機質によって還元環境におかれ、鉄還元バクテリアの関与で FeSO_4 , FeSx およびAs(III)が生成し問題となっている¹⁰⁾。

玉川温泉中和処理水の河川に及ぼす沈殿効果を調べるため、 Fe^{3+} および Al^{3+} についてゼータ電位との関係を調べた。両イオンとも硫酸塩を使用し、塩酸と水酸化ナトリウム水溶液でpHを調整した。pHの上昇とともに両イオンとも水酸化物として沈殿する。pHに関するゼータ電位と沈殿率との関係をFig. 4に示す。Fig. 4において、pHが高くなるとゼータ電位が負の方向へ移

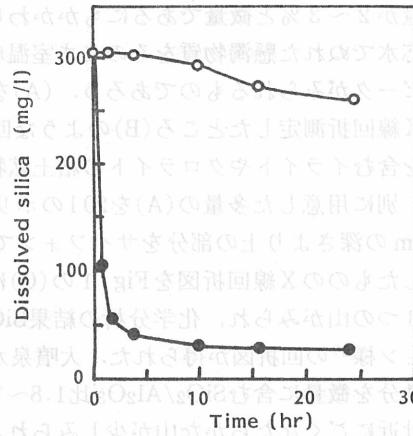


Fig. 3 Effect of allophane clay on coprecipitation of dissolved silica
(○) No addition; (●) Added clay 100 mg/l; pH 5.6; Temperature 40°C; Stirring 200 rpm.

行するのがわかる。±20~30 mVを境にその絶対値の小さい方が凝集、大きい方が分散し、また微粒子の凝集が進行すると±0 mVに近づくとされている¹¹⁾。この実験の結果もよい一致をみた。 Fe^{3+} と Al^{3+} の混合液で行った実験のゼータ電位にはpH 4.23で+8.77 mVに極大値がみられた。これは Fe^{3+} の沈殿によるゼータ電位の負方向移動と Al^{3+} の沈殿開始による高い正のゼータ電位の重なりで極大値が生じたものである。一定のpH値における Fe^{3+} および Al^{3+} のゼータ電位をFig. 5に示した。高イオン濃度ほど凝集量が大きく、大きな粒子径になるためゼータ電位は負の方向へ移行している。Fig. 5ではゼータ電位と濃度の対数との間に非常によい負の相関($r = -0.99$)がみられる。 Fe^{3+} および Al^{3+} の水酸化物は正の電荷をもつ傾向があるので、これに負の電荷をもつ粉末シリカを添加してゼータ電位の変化を調べた。結果をFig. 6に示す。Fig. 6から、±0 mVすなわち等電点を与えるためのシリカ添加量が計算される。イオン濃度100 mg/lで Fe^{3+} がpH 3.5のとき、また Al^{3+} がpH 4.0のとき、等電点にするために加えられるシリカ量はどちらも同じ2700 mg/lとなって、多量添加しないと等電点が得られない結果となっている。換言すれば、多量の懸濁粘土鉱物を沈降させるのに少しの Fe^{3+} および Al^{3+} の添加でよいことを示唆している。

3.4 酸性水中の Fe^{3+} の酸化

Fe^{2+} イオンはそのまま河川に排出されると、河水中で酸化され、沈殿物が河床に沈積することになる。以前の北上川は Fe^{3+} の沈殿物で河道が赤色化し景観を損なっていた。

大噴泉の鉄イオンはほとんど Fe^{2+} の形で溶存している(Table 1 参照)。1992年9月18日の中和処理場における酸性水の Fe^{2+} は49.8 mg/lで、pH 3.85中和処理水の Fe^{2+} は45.3 mg/lであった。9.04%の Fe^{2+} が酸化した収支になっている。1987年、10 lの反応槽を用いた中和試験では、反応槽溢流後1時間経過した中和処理水における Fe^{2+} の酸化率は52℃、pH 2.45でわずか2.3%にとどまっている¹²⁾。

Fe^{2+} が Fe(OH)_2 として沈殿するのはpH 8.5以上である。 Fe^{3+} はpH 3.0~4.0では大部分 Fe(OH)_3 になるから低pH値でも沈殿が生成する。玉川温泉水についても、 Fe^{2+} の酸化が容易に行えれば鉄質沈殿物を処理したのち放流することができるから河川の汚濁防止になり得る。ある条件下では鉄酸化バクテリア(*Thiobacillus ferrooxidans*)が Fe^{2+} の酸化に有効である¹³⁾。玉川温泉水へのバクテリアの関与を検討するため、つきの実験を行った。

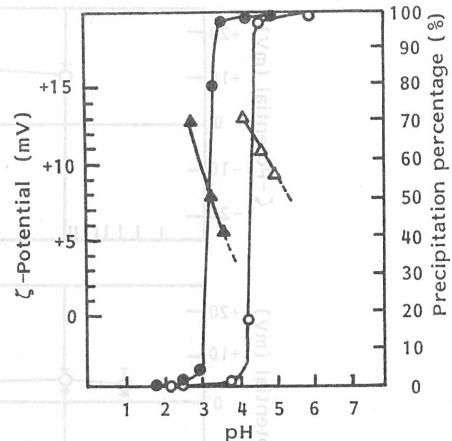


Fig. 4 Effect of pH on precipitation percentage and ζ -potential of Fe^{3+} and Al^{3+}
(●) Fe^{3+} precipitated; (▲) Fe^{3+} ζ -potential;
(○) Al^{3+} precipitated; (△) Al^{3+} ζ -potential;
Initial concentration of each: 100 mg/l.

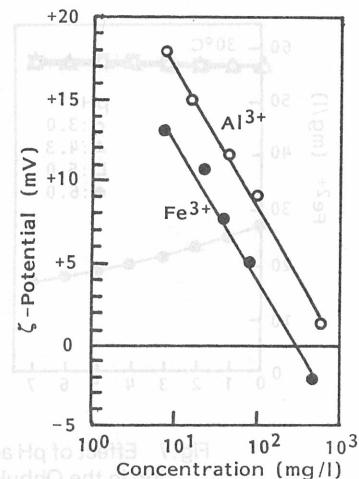


Fig. 5 Relationship between ζ -potential and Fe^{3+} and Al^{3+} concentrations
(●) pH 3.5; (○) pH 5.0.

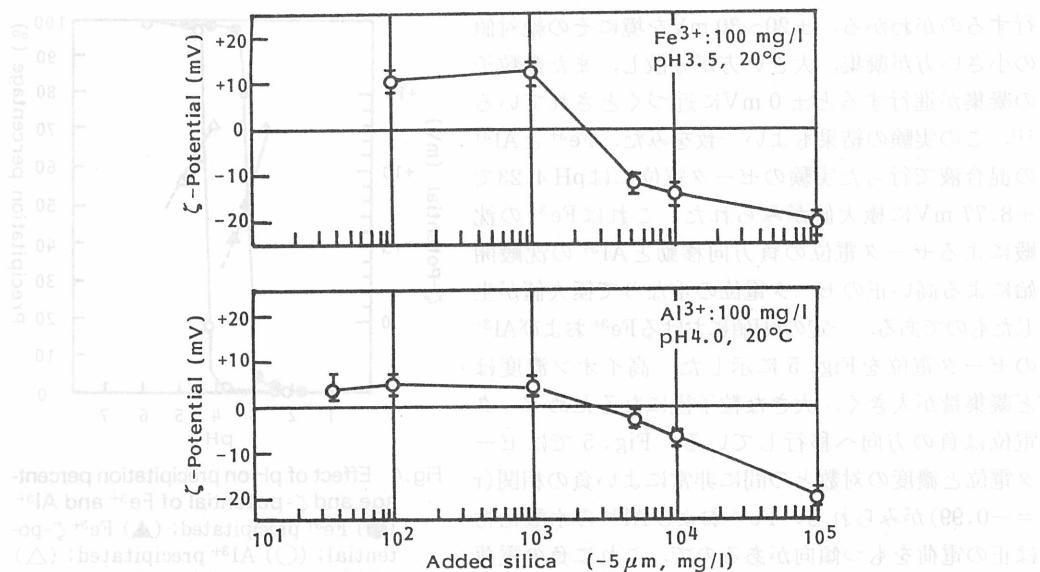


Fig. 6 Effect of powder silica on ζ -potential of suspended Fe^{3+} and Al^{3+} precipitates

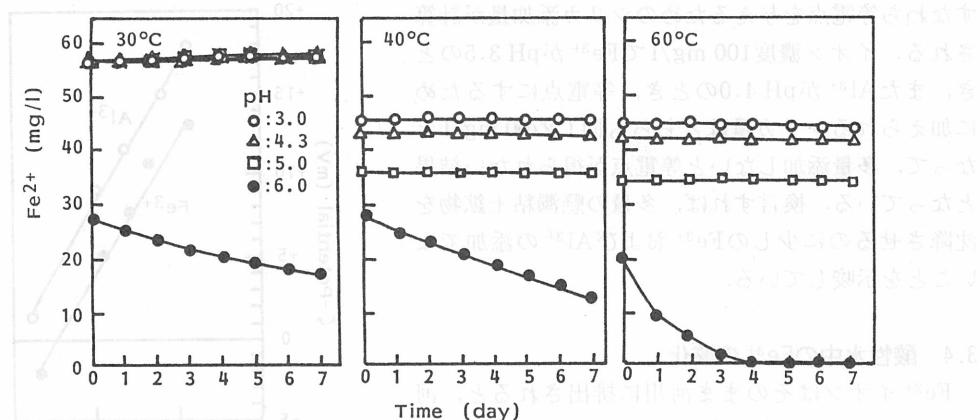


Fig. 7 Effect of pH and temperature on oxidation of iron (II) ion in the Ohbuke acid water

大噴泉水を採水し、粉末炭酸カルシウムでpH調整したのち濾菌し、蒸発と菌の混入を避けるためポリエチレン膜で覆い、静置条件で Fe^{2+} の酸化を経時的に測定した。結果をFig. 7に示す。pH 6.0では高温ほど速い速度で酸化が進むのに対して、pH 3.0~5.0ではほとんど酸化がみられなかった。バクテリア不在のもとでは Fe^{2+} の酸化がおこりにくいことを示している。

玉川温泉には Cl^- および F^- が含まれている。バクテリアの Fe^{2+} 酸化に及ぼす Cl^- および F^- の影響について、つぎの実験を行った。

Fe^{2+} 1000 mg/l (FeSO_4) 500ml に 9 K 培地¹³⁾で培養した 10^5 cells/ml の鉄酸化バクテリアを 1 ml 加え、これに Cl^- (NaCl) および F^- (NaF) を添加して、pH 2.5, 25°C, 静置条件で経的時に Fe^{2+} の酸化量を測定した。 Fe^{2+} 減少量の傾きから酸化速度を求めFig. 8に示した。玉川温泉の場合 Cl^- が2000 mg/l 溶存しているから、 Fe^{2+} の酸化速度は約 5 mg/l/hr と読みとれる。 Cl^- を含まない含硫酸鉄鉱山排水の Fe^{2+} の酸化速度は約 12 mg/l/hr くらいで、これに鉄酸化バクテリアを添加し

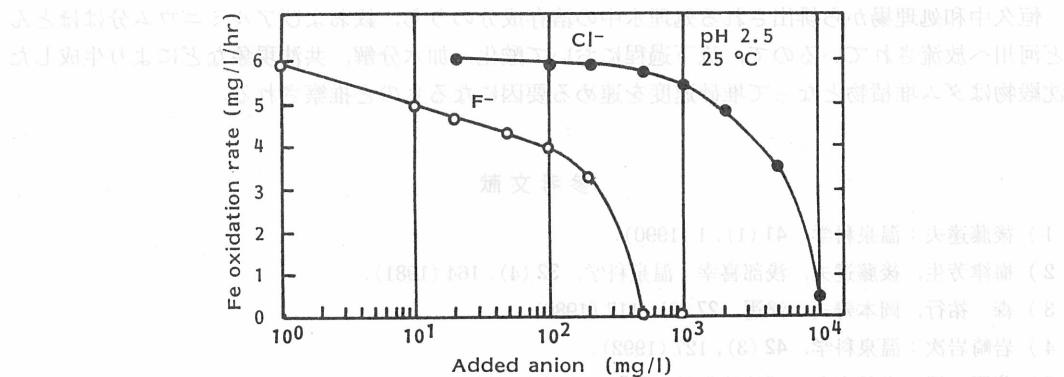


Fig. 8 Effect of chloride ion and fluoride ion on oxidation rate of iron (II) ion by bacteria

て通気すると500 mg/l/hrの酸化速度が得られているから、玉川温泉水のFe²⁺酸化速度は遅いといえよう。仮に玉川温泉水の全量を酸化処理するならば、酸性水を1時間滞留させるために800m³の大貯留酸化槽が必要である。F⁻はCa²⁺と難溶性塩を生成するからFe²⁺酸化に対する毒性は小さいものと思われる。

3.5 中和による微量元素の挙動

酸性水の中和による沈殿生成物の組成はpHに依存するところが大きい。玉川温泉水を石灰石で所定のpHまで中和し、直ちに東洋漉紙No.5Cで漉過し、漉液についてイオン交換漉紙を通して蛍光X線分析を試みた。精度よい定量分析値は得られなかったので、X線強度から中和前後の増減を正、負で表現してみると、つぎのような結果を得た。処理水pH 4.3ではZn(−), Cu(±), Pb(−), Cr(±), Ba(−), P(±), Mn(±), As(−)であった。pH 5.6処理水ではAsの減量が顕著であった。鉄およびアルミニウム分とともに共沈していることが伺える。他の微量元素成分についてはpH 4.3処理水の場合と同じ傾向を示した。

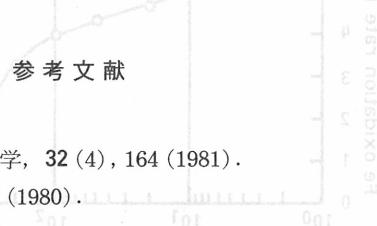
4. 結論

玉川温泉酸性水を塊状石灰石で中和する場合、硫酸イオンが1400 mg/l以上の濃度では石灰石表面に石膏が析出付着し、中和反応の進行を阻害する。また、フッ化カルシウムなどのフッ化物が混在したアルミニウムの水酸化物が、石灰石表面に接してち密に付着し、中和反応阻害に相乗効果を与えている。石灰石自身の脈石や粘土質不純分は懸濁物質となって石灰石表面に被膜を作ったり、温泉水からの遊離硫黄などと共にマトリックスになり中和反応を阻害している。懸濁物質はα-石英を含むイライトやクロライトの粘土鉱物で占められているが大部分槽外へ排出されている。石灰石表面付着物も通水流量を増すことによって槽外へ排出させることができる。

酸性水を水酸化ナトリウム溶液でpH 5.0まで中和するとX線的に無定形な微量の鉄分を含むSiO₂/Al₂O₃モル比1.8~1.9の沈殿物が得られた。鉄、アルミニウムの水酸化物は正の電荷を帯び、少量でも負の電荷をもつケイ酸質粘土鉱物と等電的に中和して、沈殿物の沈降速度を増加させる効果がある。

Fe²⁺イオンは酸性側で酸化されにくないので、鉄酸化バクテリアによる酸化を試みたが、バクテリアの活性化にCl⁻濃度が関係し、玉川温泉水の場合の予測Fe²⁺酸化速度は3.5 mg/l/hrと小さい値であった。

恒久中和処理場から排出される処理水中の溶存成分のうち、鉄およびアルミニウム分はほとんど河川へ放流されているので、流下過程において酸化、加水分解、共沈現象などにより生成した沈殿物はダム堆積物となって堆砂速度を速める要因になるものと推察される。



参 考 文 献

- 1) 後藤達夫：温泉科学，41(1), 1(1990).
 - 2) 梅津芳生, 後藤達夫, 浅部喜幸：温泉科学, 32(4), 164 (1981).
 - 3) 森 祐行, 岡本寿夫：浮選, 27(3), 117 (1980).
 - 4) 岩崎岩次：温泉科学, 42(3), 127 (1992).
 - 5) 菅原 健, 半谷高久：“地球化学入門”，丸善(1978).
 - 6) 梅津芳生：石膏と石灰, 234, 291 (1991).
 - 7) 梅津芳生：石膏と石灰, 234, 299 (1991).
 - 8) 小坂丈子：粘土科学の進歩(3), 225 (1961).
 - 9) 北上川ダム統合管理事務所：ダム堆砂総合解析業務II報告書, (1986).
 - 10) 東北建設局岩手工事事務所：赤川酸性水に関する検討報告書, (1988).
 - 11) J.B. Kayes: J. Colloid Interface Sci., 65, 426 (1976).

13) 伊藤一郎: “バクテリアリーチング”, 講談社サイエンティフィク, (1976).