



土壌・水環境のサステナビリティに関わる コロイド界面科学の可能性

足立 泰久¹

Colloid and interface science in soil and water sustainability

Yasuhisa ADACHI¹

1. はじめに（コロイド界面科学とは）

水と油、水と空気、水と固体粒子など2つの相が接すると界面ができる。界面に存在する分子はバルク（界面以外の相の内側）の分子よりもエネルギー的に高い状態にある。系全体の中で界面の面積が相対的に大きくなるほど系はエネルギー的に高い状態となる。界面を隔てた2つの相は必ずしも対称とならず、膜、繊維、粒子、液滴、細孔を形成する。この時、相を特徴づける代表的長さ、すなわち膜ならその厚さ、繊維ならその太さ、粒子なら直径などが $1\ \mu\text{m}$ 以下の時、運動や状態の記述には界面の要素が必要となりコロイドという用語が用いられる。定義されたコロイド界面を基本に物質の状態やダイナミクスを物理学や物理化学の原理に基づいて扱う学問がコロイド界面科学である（足立, 2011）。

2. 土壌物理学とコロイド界面

土壌は固相、気相、液相の三相で構成され、無数の粘土や腐植などの微粒子を含み巨大な界面を形成している。そのことを意識した時点でコロイド界面科学の対象となる。界面科学の標準的教科書では比較的均一な材料に対し平衡論的な吸着、電気二重層、濡れ性、ミセル形成、光散乱などを扱う（Hiemans, 1986）が、土壌物理学で対象とする系は、本質的に不均一であり、流れが関与し、動的にも変化する特徴を有する。このような系を対象とする界面科学はまだ未成熟である。土壌物理学がこれまで中心に扱ってきた水分状態

や物質移動、さらには力学過程に化学的条件の違いが関与する場合、界面科学の要素を組み込んだ現象論的な方法論の確立が求められている。最近では、乾燥のように流体の移動現象に関わる相転移のダイナミクスがソフトマター物理学（土井, 2018）の分野で活発に議論されるようになったが、同じように土壌物理学で扱われているフィンガリング、凍結なども共通してその対象とすることができる。尚、ソフトマターという用語は1991年にde Gennesがノーベル物理学賞を受賞した時の記念講演（de Gennes, 1991）に用いたタイトルであるが、要するにコロイドのことであると言ってよいだろう。生命現象や環境問題を扱う場合においても、水文学的なレベルで現象の大局を捉える時も、また、よりきめ細かに複雑な現象のメカニズムに対応し制御をする場合においても、コロイド界面科学を活用した思考法は合理的であり、今後ますます重要な位置づけがなされると考えられる。

3. 知っているのと得をする基本事項

筆者は筑波大学において学部2年生を対象に「土の物理学」という講義（全20回）を担当している。講義内容は、アインシュタインのブラウン運動を出発点にする物理化学とコロイド界面科学の初等的内容が大半を占めているが、高校のカリキュラムを終え、大学院では環境科学、バイオテクノロジー分野に進学する学生が、農学のどの分野に進んでも、将来「あの講義は、確かに役に立った。」と言っていただけることを切に願っている。最初のポイントはボルツマン因子 $k_B T$ 、すなわち分子や原子1個に割り当てられたエネルギーの解釈である。ここではベルム長、表面張力（単位面積あたりの自由エネルギー）、デバイ長（電気二重層の厚さ）について紹介する。

¹Faculty of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba, Tennoudai1-1-1, Tsukuba-shi, Ibaraki, 305-8572, Japan. Corresponding Author: 足立泰久, 筑波大学生命環境系.
2020年1月29日受稿 2020年2月10日受理

今, NaCl など 1 価のイオンが水中に存在することを想定し, クーロンポテンシャルで与えられる静電エネルギーが $k_B T$ に等しいとすると

$$k_B T = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{e^2}{l_B} \quad (1)$$

となる。ここで, e は電気素量, ϵ_0 , ϵ_r はそれぞれ真空の誘電率, 水の比誘電率である。式を特徴づける長さスケール l_B はベルム長と呼ばれ, 常温, 常圧を仮定して算出すると大体 7 \AA となる。これは, 水分子 2~3 個分の大きさになるが, 非常におおざっぱではあるが, この値はモンモリロナイトなどのユニットの厚さや, 粘土表面の荷電間距離に近く, また, DNA を構成する塩基の大きさ, タンパクを構成するアミノ酸の大きさにも近いと言える。生命と環境の接点を見る上で, 極めて重要な量である。

次に半径 3 \AA (すなわち水分子の大きさ) 程度の球を想定し,

$$k_B T = 4\pi r^2 \gamma \quad (2)$$

と置いて単位面積当たりのエネルギーを γ として求めると $\gamma \approx 20$ が (mN m^{-1}) が得られる (奥村, 2003)。これは水の表面張力の実測値の約 1/3 に相当する。計算の単純さからするとこの一致は驚異であり, 表面張力が分子間力の相互作用に依存する力であることを端的に物語っている。尚, 3 倍の理由は分子間力より水素結合が 3 倍強いとみなすこともできる。

粒子表面が帯電すると, その回りには電場が形成される。電気エネルギーを計算する目安として $k_B T$ を電気素量で割ると電位が定義されるが, その値は

$$k_B T/e = 25.4 \text{ mV} \quad (3)$$

となる。この値は, 表面の荷電状態を評価する上で重要である。また, 粒子表面はいろいろな理由により帯電し, その回りには反対符号のイオンが引き寄せられイオンの雰囲気 (拡散電気二重層) が形成される。その厚さの目安をデバイ長と言い通常記号 κ^{-1} で表す。 κ^{-1} の値はイオンの濃度 (C) や価数 (Z) で変化するが, NaCl など 1 価のイオンが 0.1 M の時, 1 nm と求められる。さらに, ここからスタートすれば, 知りたい塩濃度と対イオンの価数に対して概算でデバイ長が,

$$\kappa^{-1} \propto Z/\sqrt{C} \quad (4)$$

と求められる。また, この値は粒子間の静電的な反発力が及ぶ距離にも対応する。これらのことを覚えておくと, ポスターセッションなどの議論などで役に立つ。

4. 企画講演について

本年度の開催テーマとしてコロイド界面科学的側面を扱った内容を取り挙げた。演者の依頼に当たっては, 現在の土壌物理が中心にかかっている農地の問題に関連し 2 つの課題をお願いした。牧野氏は水田土壌の汚染対策, 鈴木氏は田畑輪換における栄養塩の流出現象において, それぞれコロイド界面の機能に着目して研究を先導されてこられた第一任者である。

一方, 国土の 70% を覆う森林ではその保水や通水機能が水資源涵養や防災の視点から重要であることは論を待たないが, 地上部の樹木にはどれ位保水の機能があるのだろうか? 南光氏は, 葉の濡れ性に関係した水滴の生成機構の解析にそのヒントを求め研究を展開している若手研究者である。今回の学会のポスターにも紹介させていただいたとおり, 森林内を落下する雨滴の大きさに着目し, 非常にユニークな測定手法を開発して研究を展開, 周囲を魅了し, 内外から注目されている。実は植物とくに樹木を経由する水の流れは, 水文学でも重要だが, 樹木の中を吸い上げられる水については膜が関与するバイオミメティクスと界面の問題として界面化学でホットなトピックスになっており (NHK 解説委員室, 2017), その視点からも林学分野との接点を探することも興味深いことを付け加える。

本学会では, 一昨年から物質循環における土壌微生物の関わりについてご講演を会員外の方にお願ひし, 研究展開のヒントを得ることを目指してきた。本年度講演をお願いした山路氏は, 鉱山の汚染現場を対象に植物と内生菌の相互関係から汚染物質の動態の問題に, 物理化学的視点を強調し取り組んで来られたが, 汚染物質の移動や動態には膜を隔てた様々な界面現象が関与していることを明らかにしている。少なくとも土は植物, 微生物活動なしには生成されないの, このようなアプローチは土の生成機構の理解にも関わってくるのではないかと考えられる。

5. 土壌・水環境のサステナビリティ

今日の環境問題への認識の高まりは, 単に環境汚染の対策に留まらず, 資源の有限性, 温暖化対策, 先進国と途上国の格差など, 簡単に解決のできないような問題をなげかけ, 研究者にある種の揺さぶりをかけているようにすら感じられる。サステナビリティは, 状況を象徴し意識すべき包括的概念に思われる。特に言えることは最近頻繁にこの用語が使用されていることである。研究環境をめぐる動向としては, 国連が提唱する SDGs などにもその中に数えられる可能性もある (SDGs, 2015)。

土壌と界面科学の関係は, ヤング=ラプラスによる

表面張力の定式化やラウスによる電気浸透流や電気泳動の時代まで遡ることができる。実に200年以上も前に界面科学はその発祥の時点から土壌や環境の認識、農業と関係してきた (Wall, 2010)。土壌学者の間では常識化されているが、実用的な視点での土壌の肥沃性や腐植をめぐる農業改良の議論の中からイオン交換や無機栄養説などの重要な諸概念が生まれている (岩田, 1985)。

これらの活動は、人類のサステナブルな生存と発展を目指すものであり、200年ほど昔から、否その起源から、農学研究は十分サステナブルであると考えるのは筆者だけではないだろう。再度、自然に対する人間の働きかけの原点に戻って、土壌、水環境、コロイド界面、人類の営みなどをキーワードにして考えた時、文明の発祥が粘土の凝集沈殿が活発な大河川河口の肥沃な三日月洲で起こったことや、人口密度を土壌類型に対してプロットするとコロイド界面化学的性質の顕著な火山灰土が最上位にランクされること (藤井, 2018) などが思い浮かぶ。簡単に因果関係を見出すことは出来ないが、土壌は自然界における人間活動の根本を支え、その理解の底流にコロイド界面科学的な物が潜んでいるのではないだろうか？とも思う。もし、サステナビリティという用語で今後の展開を考えるのであれば、使いふるされる前にコロイド界面科学という側面に注目することによって土壌・水環境のどの様な側面の進展が考えられるか、様々な角度から議論を深めていただけたらと思う。

6. 現在の研究に繋がる農学、土壌、水環境の工学とコロイド界面科学の歴史的関わり

議論を深める上で、歴史的 (経時的) な展開の事実を共有することは一定の意味があると考えられるので、最後に個人的経験に基づくものではあるが、以下に忘備録を紹介する。

今日の我々の展開する界面化学の活動に直接強い影響を持つ一つのルーツを、19世紀後半のオランダの科学 (物理と化学) の展開に見出すことができる (塚原, 2000)。物理学の成果を化学の世界に導入し、化学の理論化に大きな役割を果たした van't Hoff (第1回ノーベル化学賞受賞) が中心的に活躍していた1870年~1880年代、van Bemmelen は耕地の水分吸収能力に関する農芸化学的研究の一環として、様々なコロイドの様々な性質を実験的に研究していたが、その流れはやがて孫弟子にあたる Kruyt に受け継がれた。後年、ユトレヒト大学の van't Hoff 研究所の教授を退いた Kruyt が編者となって著した *Colloid Science I* (Kruyt, 1952)、II (Kruyt, 1949) の構成は重要である。I は速度論的な立場から不可逆系を扱い、II は熱力学に基づいて可逆系を対象にしている。Kruyt の後継となった Overbeek がコロイドを親水系、疎水系に大別したのに対し、Kruyt

は熱力学に基づいて分けた所に特徴がある。I の大半を Overbeek が執筆し、凝集速度論、コロイドの安定性、レオロジー、界面動電現象へと展開している。その後 Overbeek が展開したコロイド界面化学は、I の内容に重点を置いたものだが、その流れが弟子で30代の若さで Wageningen 農業大学の教授となった Lyklema へ継承されたと考えて良いだろう。農業土木で行われて来たコロイド界面にかかわる研究も多くがこちらに帰属する。一方、II (可逆系) はどうなっているかが気になるところだが、内容としては、界面活性剤、高分子 (電解質)、高分子電解質コンプレックス、ミセル、コアセルベートなどである。分子の自己組織化、朝倉-大澤の枯渇凝集の理論もこちらに帰属する (Lekkerkerker and Tuinier, 2011)。Wageningen では Lykema の後継者となった Cohen Stuart が弟子の van der Gucht や Spruijt らとともに展開し (Spruijt, 2012)、今日に至っている。DDS (Drug Delivery System)、生命現象や生体との関係ではこちらが主になる可能性が大きいと考えられる。

一方、日本の農学とコロイド界面科学関係を紐解くと、明治の後期東京帝国大学の古在由直が足尾銅山の鉱毒が銅であること立証したことなど (浅見, 2001)、もともと土壌と環境汚染 (特に鉱山汚染) は古くから結びつきを持っている。日本化学会のコロイド界面化学部会の創始者の一人ともいえる渡辺昌博士が京都大学の土壌研究室の出身であるが、界面化学に転じ Overbeek と親交を深め、DLVO 理論や東欧を中心に発展していたコロイド界面化学を日本に広く紹介している (渡辺, 1968)。また農業土木では、同じ京都大学農学部西口猛博士が、足尾銅毒の銅イオンが渡良瀬遊水地でトラップされることを指摘しているが、沈むはずのないイオンがトラップされることは、粘土や有機物質と複合体を形成しコロイドとして沈殿していることを物語る (西口, 1966)。さらには関東ロームの体系的研究を行った東京大学の山崎不二夫博士が、ゼミを組織する際に理学部から不可逆過程の熱力学で先端を走っていた妹尾学博士を招き、門下の須藤、安富、東山、竹中、岩田、田淵らとともに、農地工学、土壌物理学の基礎を築き、土質工学や熱力学的側面も強化した活動を展開したこと (例えば土壌物理研究会, 1980) は、アロフェン、イモゴライト、モンモリロナイトなど粘土の分散系やそのレオロジーを扱う今日の我々の活動の直接の土台となっている。

個人的経験で恐縮だが、昭和63年10月に京都大学で農業土木学会土壌物理研究部会の第27回研究集会が開催された。その時「粘土・水系の凝集分散と流動特性」がテーマに掲げられ、大学院修了直後の自分に発表の機会が与えられた (Table 1, 農業土木学会土壌物理研究部会, 1988)。が、今、思うに大変素晴らしい研究環境を先達の方々に作っていただいたと感謝するしかない。その後、その会合に集まった研究者を骨格にして科研費を申請したり、農業土木学会誌の講座に

Table 1 農業土木学会土壌物理研究部会 第27回研究集会(昭和63年10月17日)京大会館 粘土・水系の分散凝集と流動特性 目次
Contents of Japan Society of Soil Physics, Research Subcommittee 27th Research Meeting (October 17, 1988) Kyoto Univ.

I. フロックの構造とその形成過程			
筑波大学農林工学系	足立泰久	1
II. 水酸化鉄と粘土の相互作用			
九州大学農学部	大坪政美	16
III. 粘土サスペンションの分散凝集と粒子間結合			
滋賀県立短期大学農業部	赤江剛夫	35
IV. 粘土サスペンションにおける粒子の移動特性			
岩手大学農学部	藤井克己	58
V. 粘土分散系のチクソトロピー			
茨城大学農学部	中石克也	74
[お知らせ]			
1990年第14回国際土壌科学会議の準備状況について			
東京大学農学部	宮崎 毅	95

「土のコロイド現象」を取り挙げていただいたりもしながら徐々に現在の研究環境が形成されてきた(足立・岩田, 2003)が, それらは国際会議(IAP2008, 2008; ELKIN2012, 2012)の招聘の母体となり, さらに, それらを基軸に筑波大学に「生物資源コロイド工学リサーチユニット」なる半バーチャルな組織(筑波大学リサーチユニット生物資源コロイド工学, 2012)が組織され, トランスポーダーな研究室の枠を超えた活動に道が拓かれている。研究内容として私たちのグループは過去35年, モデルコロイド粒子を用いた凝集現象の解析を通じ, 条件の複雑な環境問題を扱うための解析の枠組を明らかにすることを目指して研究を積み重ねて来た(足立, 2016; Adachi, 2019)。モデルによる枠組の構築は, それ自体だけでは基礎研究の域を出ないが, 実際の場面の情報に触れることによって真価が問われることになるだろう。上に述べた通り, コロイド界面科学と環境, 農学, 土壌は深いところで密接にかかわっており, 今後もこの活動を持続させていくことによってその中から新しい芽が出てくると期待できる。ここでのキーワードは「続ける」ということである。農業土木の関連でいえば八郎瀧干拓事業で日本が国を挙げて技術を導入したオランダでは, 現在なお水工土木の視点から粘着性の底質の力学特性のデータが取り続けられている(Winterwerp and van Kesteren, 2004)。科学及び技術開発におけるこの持続性(サステナビリティ)は国力としてある種の脅威である。土壌物理学の分野ではこれまで様々な現象にモデル化を行ってきたが, その中にコロイド界面科学的要素を組み込み, さらにそこに有機物や微生物(Droppo et al., 2004)の要素を組み込むことによって, 社会の動きを見据えた発展の方向性を考えることができるのではないだろう

か。今回のシンポジウムではいろいろなところで相互に相補的で建設的な交流が生まれてくることを期待したい。

謝辞

ここで紹介した研究成果の一部はJSPS基盤研究S「フロクキュレーション解析に基づく環境界面工学の展開」(16H06382)による。

引用文献

- 足立泰久(2011): コロイド界面現象の動的基礎(上), pp. 9–21. イセブ.
- 足立泰久(2016): ナノ粒子界面を使って考える生物環境流体物性論, —情報科学と数理・物理科学の視点を取り入れた分野横断型農学—. 学術の動向, 21: 2–48.
- Adachi, Y. (2019): Aspects of colloid and interface in the engineering science of soil and water with emphasis on the flocculation behavior of model particle. *Paddy and Water Environment*, 17: 203–210, doi.org/10.1007/s10333-019-00712-7.
- 足立泰久, 岩田進午(2003): 土のコロイド現象. 学会出版センター.
- 浅見輝男(2001): データで示す—日本土壌の有害金属汚染, pp. xiii–xx. 日本土壌肥科学雑誌. アグネ技術センター.
- de Gennes, P.G. (1991): Nobel Lecture. <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1991/gennes/lecture/> (2020年1月現在).
- 土井正男(2018): 蒸発と乾燥の物理学: 蒸発による液体の運動と構造形成. 日本物理学会誌, 73: 551–557.
- 土壌物理研究会(1980): 土の物理学—土質工学の基礎—. 森北出版.

- Droppo, I.G., Leppard, G.G., Liss, S.N. and Milligan, T.G. (2004): Flocculation in natural and engineered environmental systems. CRC Press.
- ELKIN 2012 (2012): The 10th International Symposium on Electrokinetic Phenomena (ELKIN 10th). <http://www.envr.tsukuba.ac.jp/~elkin12/> (2020年1月現在).
- 藤井一至 (2018): 土 地球最後のナゾ 100 億人を養う土壌を求めて, p.146. 光文社新書.
- Hiemans, P.C. (1986): Principles of colloid and surface chemistry 2nd Ed. Marcell Dekker.
- IAP2008 (2008): 国際会議 第 5 回「環境汚染におけるコロイド界面現象と界面科学の取り組み」. <http://www.envr.tsukuba.ac.jp/~colloid/iap2008/> (2020年1月現在).
- 岩田進午 (1985): 土のはなし. 大月書店.
- Kruyt, H.R. (1949): Colloid science II (Reversible systems). Elsevier.
- Kruyt, H.R. (1952): Colloid science I (Irreversible systems). Elsevier.
- Lekkerkerker, H.N.W. and Tuinier, R. (2011): Colloids and the Depletion Interaction. Springer.
- 西口 猛 (1966): 渡良瀬川流域における鉱毒水改善に関する実験的研究 (その 1). 農業土木学会論文集, 1966: 34–38.
- NHK 解説委員室 (2017): (視点・論点)「バイオミメティック ス 持続可能な技術革新」. <http://www.nhk.or.jp/kaisetsu-blog/400/283485.html> (2020年1月現在).
- 農業土木学会土壌物理研究部会 (1988): 土壌物理研究部会第 27 回研究会報告集 粘土・水系の分散凝集と流動特性, pp.1–94. 農業土木学会土壌物理研究部会.
- 奥村 剛 (訳), ドウジェンス, プロシヤール-ヴィアール, ケレ (2003): 表面張力の物理学 — しずく, あわ, みずたま, さざなみの世界 —, p. 6. 吉岡書店.
- SDGs (2015): Japan SDGs action platform. <https://www.mofa.go.jp/mofaj/gaiko/oda/sdgs/> (2020年1月現在).
- Spruijt, E. (2012): Strength, structure and stability of polyelectrolyte complex coacervates. Thesis, Wageningen University.
- 塚原東吾 (訳), ファン・ベルケル, K. (2000): 科学史ライブラリー オランダ科学史, pp.132–146. 朝倉書店.
- 筑波大学リサーチユニット生物資源コロイド工学 (2012). <http://www.eng.bres.tsukuba.ac.jp/colloid/research-unit/> (2020年1月現在).
- Wall, S. (2010): The history of electrokinetics. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 15: 119–124.
- 渡辺 昌 (訳), シェルドコ, A. (1968): コロイド化学. 共立出版.
- Winterwerp, J.C. and van Kesteren, W.G.M. (2004): Introduction to the physics of cohesive sediment dynamics in the marine environment, Volume 56 (Developments in Sedimentology). Elsevier.

要 旨

本年度のシンポジウムの主題に関連し、土壌や環境中のコロイド界面現象や界面科学の特徴、農学や環境面におけるコロイド界面科学の展開の意義、企画講演をお願いした背景、今日的な情勢のなかでの本シンポジウムの狙いなどについて主催者としての見解をまとめた。当日集まっていた方々（特に若い学生会員の方など）は、必ずしも、コロイド界面科学を学んでいる訳ではないので、導入講演にはそもそもコロイド界面とは何なのか、討議において知っている点と得をするようなポイントとなる科学的基本事項、歴史的事項なども加えた。土壌や水環境での応用では、ちょっと複雑なコロイド界面の動的な問題が頻繁に登場する。そこで扱われる問題はコロイド界面科学全体を俯瞰してユニークであり、歴史的な事項を踏まえながら脈々と研究を続けていくことができれば潜在的に大きく発展できる可能性があることなども述べた。

キーワード：コロイド界面科学，土壌物理，サステナビリティ，企画講演，歴史