

土の濡れと撥水性

Wettability and Water-Repellency of Soils

宮 本 征 一

Seiichi Miyamoto

ま え が き

土の濡れと撥水性に関する研究は、近年までほぼ完全に無視されていた分野である。世界の各地で、水を吸収しないあるいはにくい土が見出されるようになって、土壌物理学の分野でも急にその研究が盛んとなった。又降水収集、浸入防止、有機質液体の地中処却等の工学的目的の一助として、関連した研究も進められている。本

資料は、上記のテーマに関する近年の研究成果を要約し基本となる事項を、Ⅰ. 問題と特性化、Ⅱ. 土壌水の保持及び土壌系の挙動に及ぼす影響、Ⅲ. 土壌水の動的状態に及ぼす影響及び応用の一部としてⅣ表面活性剤と不活性剤について紹介するものである。

そのⅠ 問題と特性化

Ⅰ. 撥水性土

土は、自然的、人為的な結果として、撥水性になる場合がある。自然的であると予想される撥水性土は、米国西部¹⁾⁸⁾⁹⁾¹³⁾、豪州⁴⁾、ニュージーランド、アフリカ、中近東等の乾燥、半乾燥地に、集中的に見出されている。撥水性にならないまでも、濡れが低下していると考えられる土は、湿潤地帯の土で有機物を多く含む砂質土の場合に見出されている¹⁴⁾¹⁵⁾²⁷⁾²⁹⁾。現段階では、調査が進んでいない為に、数量的な把握はできていないが、濡れが自然的に低下している土は、かなり広範囲に分布しているものと予想される。

自然的に撥水性になる原因は、未だ明確ではないが、ある種の有機物が土粒子表面を被覆することによると考えられている。ここでいう有機物は、単に土表面被覆植物の残留、投入有機物だけでなく、土壌微生物の生体及び死体が重要な要因として含まれている³⁾²⁶⁾。半ば人為的なものとして、山火事、又はヤブ火事の後に、地表面下に撥水性層が形成されることも報告されている⁶⁾⁷⁾。自然的に撥水性になった土は、高熱処理、過酸化水素処理等で、濡れが回復することから考えても、ある種の有機物(例えば Wax Resin 等)が土粒子表面を覆って、濡れを低下させていると考えてよからう。

土を工学的目的のために、人為的に撥水性にする努力

もなされている。特に、繊維の防水処理の研究とあいまって、多くの表面不活性剤が生産されるに至り、その一部は土に応用されている⁵⁾²²⁾²³⁾。又有機質液体あるいは汚水を、地中処却した場合にも、濡れの低下が予想される。

Ⅱ. 濡れと撥水性の指標及び決定法

土の濡れと撥水性という用語は、概念的なもので、研究者によって様々な意味に解釈されている。本報では、各種の液体が、大気圧の下で乾いた土粒子と接触した時に示す濡れやすさの程度を、濡れ性(Wettability)と呼び、特に水に注目した場合の非濡れの程度を、撥水性(Water-Repellency)と呼ぶことにする。この概念によれば、濡れ性は、土粒子間の距離(空間構造)とは無関係で、土粒子表面の性質(表面構造及び表面エネルギー状態)と液体の性質だけによって、定まるべきものである。土粒子間の空隙を小さくして、液体の浸入、移動を防ぐ止水とは、基本的に概念を異にすることは、言うまでもない。

1. 液滴の浸入度合

乾いた土の表面に液滴を落とし、ある定めた時間内に浸入するか否か、あるいは浸入に要する時間を以って、濡れ性の指標とするものである。上述した濡れ性の定義によればこの指標は、必ずしも濡れ性そのものを表わすものではなく、土の空間構造、土表面の凹凸、等の影響を受けると、考えるべきである。

(1) 水滴法: 液滴として水滴を用いる場合で、土が撥

* Dept. of Soil Science & Agr. Engi. University of Calif. Riverside.
現住所 Dept of Soil, Water & Engineering. University of Arizona, Tucson. (1971. 8 19受理)

水性であるか否かを、簡便に判定するに便利である。撥水性は一般に不安定であり、最初水滴は浸入しなくても、ある時間後に、急に浸入することがある（土中有機物が、水中に溶解し、水の表面張力を低下させることが主要因と思われる）。この浸入までの時間を測定して、撥水性の安定性の指標とする。

(2) エタノール水溶液法：撥水性のより細かい程度を表わすために、Watson と Letey²⁸⁾ は、濃度の異なるエタノール水溶液の液滴（表面張力も結果として異なる）を用いることを提案している。水滴法の場合と同様に、エタノール溶液の液滴を土表面に落下させ、定めた時間（例えば5秒内）内に、浸入が始まる時の溶液の表面張力（ σ_L^d ）を以って、撥水性の指標とする。 σ_L^d が小さい程、撥水性が強くなる。

(3) 純液法：濡れ性は、土粒子の表面張力（ σ_s ）と液体の表面張力（ σ_L ）のバランスによって規定されるとする仮定をもとに、Miyamoto と Letey¹⁹⁾ は、 σ_s を土粒子側固有の撥水性の指標として用いることを提案している。（詳しくは、表面張力法の項参照のこと。）近似的に σ_s を求めるに当っては、エタノール水溶液の代りに表面張力の異なる各種の化学的に不活性な純粋液体を用いて σ_L^d を求め、その¹/₄として σ_s を決定する。（水溶液の場合には、溶質の吸着が起り、みかけ上小さな σ_s を与える）こうして求められた σ_s は、土壌固有の撥水性の指標として用いられるだけでなく（ σ_s が小さくなると撥水性が強くなる）、後述する理論式を用いて、異なる σ_s を有する液体に対する濡れ性を推定するのに役立つ。

2 前進接触角

土中に毛管束を仮定し、毛管上昇式に含まれる接触角を、濡れと撥水性の指標として用いる。ここでいう接触角は、乾いた土へ液体が浸入する過程で形成される意味から、前進接触角と呼ばれる。更に土中においては、みかけ上の相対的な値と考えねばならない。何故なら、土粒子の表面及び空間構造は、不規則であり、接触角は明確な幾何学的意味を持ち得ない。又直接測定は不可能であるから、接触角ゼロを与えると仮定される基準との相対値として決定される。測定法は、大別して平衡法と動的法的に別けられるが、ここではその代表的な方法を紹介する。

(1) 比較土柱法：Letey¹⁷⁾ らによって提案された方法で、土に毛管上昇式を導入し、接触角ゼロを与えると仮定された基準液体との相対的な値として、前進接触角（ α ）を決定する。

$$\cos \alpha = \frac{h \rho \sigma_{L_0}}{h_0 \rho_0 \sigma_L} \quad (\text{I}-1)$$

ここに、 h ：自由水面から、浸潤前線までの高さで、上向きを正の値とする。（cm）。 ρ ：液体の密度（gr/cm³）

ρ_0 ：基準状態を表わす添字である。測定においては、基準土柱と測定土柱は、同じ空間構造を与えるよう、密度その他試料つめ込みの手順を同一にする必要がある。基準液体としては、表面張力の低い Hexane Ethanol 等が用いられる。試料を高熱処理して基準状態として用いる方法もある¹⁰⁾が、熱処理による構造変化が予想される。いずれの方法においても、基準状態が本当に接触角ゼロを与えるという保証はない。 h の測定は、通常24時間後に行なわれる。正の h が生じない場合、理論的には、正圧を加えて h を測定すればよい訳であるが、実際上壁面と試料との間を液体が通り抜け測定は困難である。このような場合は、特別な装置を開発する必要があり Fink ら¹¹⁾の方法は、その一例である。濡れの状態でも、壁面は、表面不活性剤（例えば Octa decyl-chlorosilane 等）で処理する必要がある。

(2) 比較浸入速度法：鉛直浸入¹⁷⁾、横浸入¹²⁾及び上昇浸入¹⁰⁾を用いる場合があるが、ここでは、条件がうるさくない横浸入の場合を紹介する。比較土柱法の場合と同様に、土に毛管束を仮定し、Poiseuilles 式から次式が得られる。

$$\cos \alpha = \left(\frac{L/\sqrt{t}}{L_0/\sqrt{t}} \right)^2 \left(\frac{\sigma_{L_0} \eta}{\sigma_L \eta_0} \right) \quad (\text{I}-2)$$

ここに、 L ：浸入距離、 t ：浸入時間、 η ：粘性係数である。 L/\sqrt{t} は、適当な t ごとに L を測定し、 L と \sqrt{t} のプロットから、その勾配として求められる。 L と \sqrt{t} のプロットは、浸入源の圧力によって変り、Niej sen ら²⁴⁾ によって、 -2 mill-bar の圧力が適当とされている。有効測定域は、濡れの場合に限られる。求められる α の性質は、比較土柱法と同様、基準液体を用いるので、みかけ上の相対接触角と考えられる。

(3) 熱力学的方法：潤熱の測定、あるいは吸着等温線の測定から、熱力学の関係式を用いて、 α を決定する方法は、平面固体の場合にかなり用いられている。土においては、Miyamoto ら²⁰⁾ によって、吸着法を使うことは困難であると報告されている。潤熱を用いる方法は、表面張力に加えて、他の多くの要因が測定値に影響することから考え、土の濡れの程度を表わすには、不適当であると予想される。

3 土粒子の表面張力と前進展散係数

Miyamoto と Lefey¹⁹⁾ は、風乾土粒子の表面に張力 σ_s を仮定し、濡れを規定する土粒子固有のパラメーターとして用いることを提案している。 σ_s は、土粒子表面が完全平面である場合の表面エネルギーに表面構造の影響を含めたみかけ上の張力である。濡れ性は、基本的に σ_s 、 σ_L 及び液相と固相間の界面張力 σ_{sL} のバランスによって定まると仮定し、その指標を展散係数 S と呼び

$(\sigma_s - \sigma_{sL} - \sigma_L) / \sigma_L$ と定義する。 σ_{sL} は、純粋液体の場合には、Fowkes の式によって $\sigma_s + \sigma_L - 2\sqrt{\sigma_s \sigma_L}$ と表わせるので、結果的に S は、 σ_s と σ_L だけの関数として、次のごとく表わされる。

$$S = 2\sqrt{\sigma_s / \sigma_L} - 2 \quad (I-3)$$

接触角は、 $\cos \alpha = (\sigma_s - \sigma_{sL}) / \sigma_L$ と定義されているので、 S との間に、 $S = \cos \alpha - 1$ の関係を有する。但しこの関係は、 $\sigma_s > \sigma_L$ の場合には意味をなさない (S は、正の値を取り、液体は固体の表面張力に引っぱられて展散する)。 σ_s が σ_L に等しい時、 α 及び S はゼロとなり、完全濡れの状態となる。

$\sigma_s < \sigma_L$ の時、 α は、定まった値を持ち、接触角濡れの状態となる。土の場合、 $\sigma_s \leq \sigma_L / 4$ の時に $\alpha = 90^\circ$ となり、圧力をかけない限り、液体は浸入しない。今 σ_s の値が求まれば、 S は、与えられた液体について(3)式から容易に求められる。

Miyamoto と Letey¹⁹⁾ は、 σ_s を求める二つの方法を提案している。一つは、前述した純液法で、液滴がまさに浸入を始める時を $S = -1$ (つまり $\alpha = 90^\circ$) と定め、(3)式によって、 σ_s を σ_L の $1/4$ として決定する。こうして求められる σ_s の性質は、前述した通りである。

上記の方法は、撥水性土の場合のみ適用できるもので、より一般的な方法として、彼等は表面張力法を提案している。比較土柱法の場合と同様に、土中に毛管束を仮定し、 σ_s と σ_{sL} の差が、液体をつり上げているとして、次式から、図式的に σ_s を決定する。

$$\frac{\rho h}{\sigma_L} = \left(\frac{4\sqrt{\sigma_s}}{gr} \right) \cdot \frac{1}{\sqrt{\sigma_L}} - \frac{2}{gr} \quad (I-4)$$

ここに g : 重力の加速度 (cm/sec²), r : 仮想毛管の有効半径である。上式は、 σ_s が σ_L よりも小さい場合に限られるので ($\sigma_s > \sigma_L$ の場合液体は、 r にかかわらず展散する)、表面張力の比較的大きい液体を用いて、 h を比較土柱法の場合と同様に測定し、 $\rho h / \sigma_L$ と $1 / \sqrt{\sigma_L}$ のプロットの勾配と切片から、 σ_s が求められる。より簡便な方法としては、比較土柱法で α を求め (I-3) 式の S と σ_L を既知数として σ_s を概算してもよい。

III. 決定法間の比較

決定法の原理的な違いは、前述した通りである。細かい比較は、実際のデータをもとに考察する。表 I-1 は 5 種類の風乾土試料について、 σ_s 及び S を求めたものである (比較法のデータは、 $S = \cos \alpha - 1$ の式によって計算したものである)。

純液法と他の方法を比較した場合、純液法は、小さい S を与える傾向にある。他の方法においては、水が土中

表 I-1 風乾土粒子の平均表面張力、 σ_s 、及び水に対する前進展散係数 S

試料	σ_s (dyne/cm)	純液法		Hexane 表面張力法	比較土柱 法 Ethanol	比較浸入 速度法 Ethanol
		*1	*2			
粗砂	42.0	—	-0.47	-0.55	-0.50	-0.49
Pachappa 砂壤土	39.6	—	-0.52	-0.63	-0.51	-0.61
Glendora 撥水性土	23.1	-1.02	-0.86	-0.91	-0.87	—
Baywood 撥水性砂	25.0	-1.02	-0.82	-0.92	-0.90	—
Silane 処理砂	11.1	-1.25	-1.25	—	—	—

*1 表面張力法により求めたもので実験誤差 ± 2.5 dyne/cm

*2 測定原理または方法により測定不可能

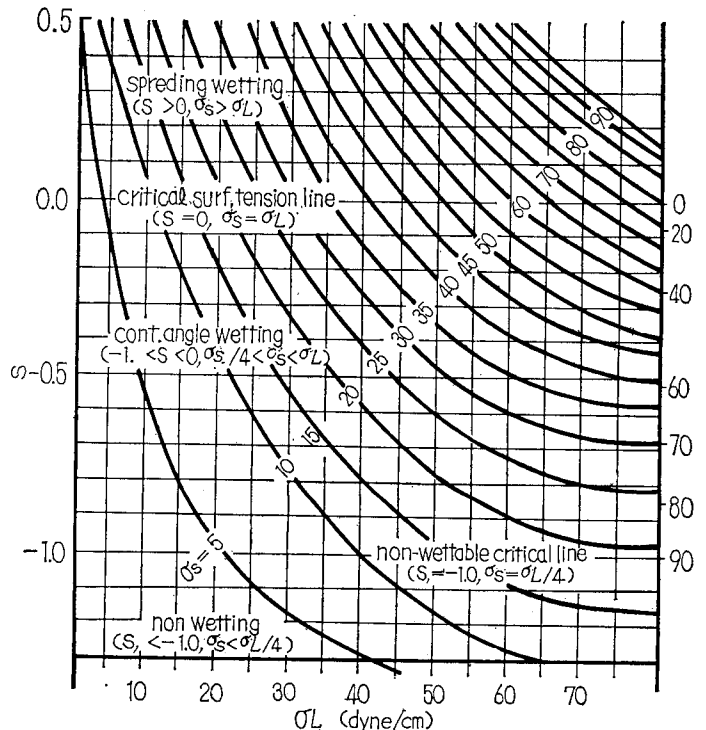


図 I-1 濡れと撥水性の特性化

σ_s : 土粒子の表面張力 (dyne/cm), σ_L : 液体の表面張力 (dyne/cm), S : 前進展散係数 (Miyamoto と Letey¹⁹⁾ による)

に長く存在している間に σ_L が低下したこと、及び純液法において、土の表面の凹凸の影響が出ること等がこの相違の主要な原因と思われる。表面張力法は、逆に最も大きな S を与える傾向にある。比較法が、表面張力法に比べ小さな S を与えるのは、基準液体が、不完全ながら展散した為であると思われる。比較没入法のデータは、少なく評価できないが、Mustafa ら²¹⁾ の実験データは、比較土柱法と近い値を与えている。上記のデータに関する限り、液滴法と他の方法に大きな差がみられるが、他は実用性を防げない範囲で似かよった値を与える。決定法の選択は、用いる目的、測定範囲、測定原理によって決めることは言うまでもない。

IV. 濡れと撥水性の特性化

濡れと撥水性に関する基本的な概念は、土粒子の表面

の性質と用いる液体の性質によって決るとするものであった。この概念は、(I-3) 式に具体化されていると言えよう。読者の便を計って、この関係を図示している。

σ_s は、土粒子側固有の張力で、その低下は濡れ性を低下させる。 σ_L は液体側固有の張力で、その低下は、濡れ性を向上させる。 S 及び α は、 σ_s と σ_L のバランスによって決り、濡れの状態を表わす指標である。またこの図は、希望する濡れの状態を得るために必要な、 σ_s と σ_L の修正を概算するのにも役立つ。

σ_s 、 S に及ぼす空間構造、温度、時間等の影響は、必要に応じて検討すべき問題である。又表面活性剤のように吸着性を有する液体の場合、液体が上中にはいると同時に σ_L 、 σ_{sL} が変わるので、図 I-1 は直接には適用できない。

そのII 土壤水の保持、及び土壌系の挙動に及ぼす影響

I 土壤水の保持に及ぼす影響

1 毛管未飽和域の保持

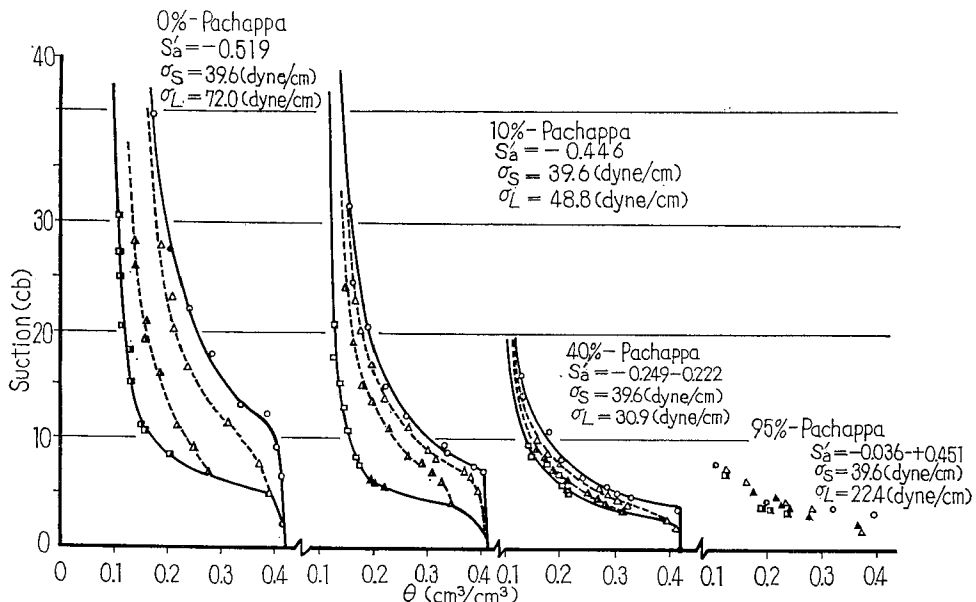
未飽和域の水分保持は、含水量と負圧を似って特性化される。両者の関係は、一般に保持力曲線と呼ばれるが、この関係は必ずしもユニークなものではなく、プロセスと初期の状態によって異なり、ヒステレシスを伴う。

従来から、保持力及びヒステレシスを規定するものは

土の空孔の幾何学性(大きさや形状)によるものとされてきた。ところがそのIで紹介したように、土と液体の表面張力が異なる場合には、この影響を加味しなければならない。今土中に、半径が異なる微小毛管柱空孔を仮定し、 i 番目の空孔の負圧、 τ_i を定義すると、

$$\tau_{ai} = \frac{2\sigma_i(S+1)}{r_{ai}} \quad (\text{前進濡れの場合}) \tag{II-1}$$

$$\tau_{ri} = \frac{2\sigma_L}{r_{ai}} \quad (\text{後退濡れの場合}) \tag{II-2}$$



図II-1 液体の表面張力 (σ_L) 及び前進展散係数 (S) が水分保持曲線に及ぼす影響 θ : 体積含水比, τ : 負圧

$$\tau_{ri} - \tau_{ai} = 2\sigma_L \left(\frac{\tau_{ai} - \tau_{ri}(S+1)}{\gamma_{ai}\gamma_{ri}} \right)$$

(ヒステレシスの場合) (II-3)

ここに r は仮想毛管半径で、前進濡れの場合、 r_a なる有効半径、後退濡れの場合 r_r なる有効半径を有する。 $(r_a > r_r)$ である、 τ_{ai} 及び τ_{ri} はおのおの前進、後退濡れの負圧である。

上式によって、 σ_L の減少は、後退濡れの保持力及びヒステレシスを減少させることが予想される。又 σ_L の減少は、前進濡れの場合に、 S の増加を伴うので、 S がある正の値を有する時点で、ヒステレシスは消滅する。逆に σ_s の減少は、 S の減少をとめないヒステレシスを増加させる。

図 II-1 は、Miyamoto らの未発表データの一部を引用したものである。試料は Pachappa 砂壤土で、液体としてエタノール水溶液が用いられている (図中の百分率は、体積百分率)。保持力曲線は、鉛直浸入法にて求められたもので、実線は最大最小、点線は後退ヒステレシス曲線である。

図 II-1 のデータは、上述した予想をほぼ満足させていると考えてよからう。紙面の都合でかかげていないが、撥水性土の場合も、ほぼ同様な傾向が得られ、ヒステレシスは、 S が正の値で無規できるものとなる。多くの有機質液体は、表面張力が低く (30 dyne/cm 程度) そのヒステレシスは、無視できるものと思われる。逆に水は、我々が通常取扱う液体の中で、例外的に大きい表面張力を有するので、大きな保持、ヒステレシスは、水特有のものと考えられる。

土の構造が、用いた液体によって変化しない (II-1)、(II-2) 式において、 r_{ai} と r_{ri} が、用いた液体に関係なく、一定の分布を保つと仮定するならば、 σ_L の変化による最大最小保持力曲線の一つの実験データから推定できるはずである。即ち、最小保持力曲線の場合、 $\sigma_L(S+1)$ 、最大保持力曲線の場合、 σ_L の比に応じて、 τ が変化する。事実この定量的な推定は、かかげたデータの場合、使いものになる近似を与える。

最大、最小曲線のループから、内部のヒステレシス曲線を推定する方法が、Philip¹⁴⁾ によって提案されている。Topp¹⁶⁾ によって示されたように独立ドメインモデルは必ずしも、近年 Poulouvassilis¹⁵⁾ 土壌には適用できないので、このモデルを基礎にしている Philip の解析には限界がある。濡れ性が、前進濡れの場合と、後退濡れの場合の保持に違った影響を与えることは、独立ドメインモデルがくずれる一つの要因となる。

2 吸着域の保持

固体の表面に、水滴が一定の接触角を有して存在するためには、固体による蒸気吸着に一定の限界がなければ

ならない。このことは事実平面固体においては、実測されている¹⁾。各種の土試料において、Miyamoto¹¹⁾ らは、次のような吸着等温線を求めている。

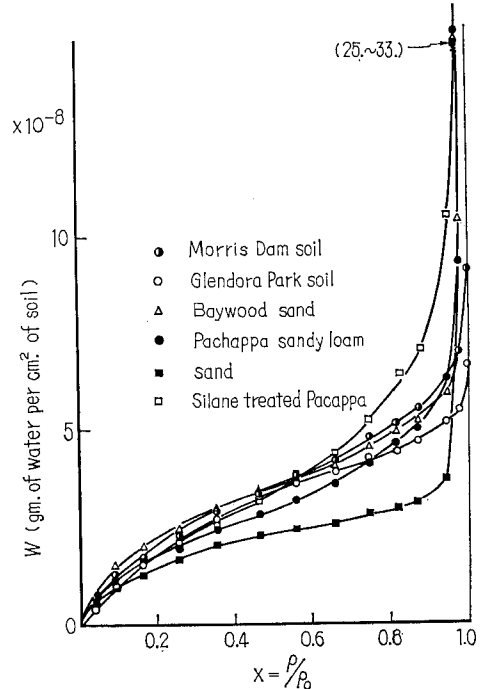


図 II-2 撥水性土による水蒸気の吸着、 x : 比蒸気圧、 w : 単位面積当りの吸着量、温度 $30 \pm 0.5^\circ\text{C}$ Pachappa 及び sand を除いて他は撥水性土 (Miyamoto ら¹¹⁾ による)

吸着量の絶対量は、表面積測定時の誤差がかなり大きいので、信頼性とほしいが、その増加の傾向は、正しいと考えられる。図に示されるように、Glendora park soil と Morris Dam soil は、飽和蒸気圧の下で、一定の吸着量を有するが、他は撥水性土の場合でも吸着量が急増している。粉体の場合に、撥水性は水分子吸着には影響しないのか、あるいは他の要因が (恐らく土の毛管構造)、その影響をかくしてしまうかのいずれかであろうと予想される。

3 飽和域の保持容量及びタン水支持圧

完全に飽和状態であれば、表面エネルギーの影響は、消失する。一般に濡れが低下している場合は、見かけ上の飽和量が小さくなる傾向にある。これは、土粒子表面及び液相中に、封入空気が増加するためと思われる。

タン水支持圧は、撥水性の場合 ($S < -1.0$) に定義される。

$$H = - \frac{2\sigma_L(S+1)}{\rho g r} \quad (\text{II-4})$$

ここに H : タン水支持水頭である。上式から明らかのように、 σ_L の増加、 S の減少は、 H を増加させる。Fink

と Myers⁵⁾ が, Silicon 系の化合物で土を処理し (σ_s を減少させ, 結果として S が減少する) H を求めたデータによれば, 約 1 m 程の許容タン水深が砂壤土で得られている。もちろんこの値は, 時間とともに減少する可能性がある。

II. 土壌系の物理性に及ぼす影響

1 付着

液相と固相を付着させる時の可逆の仕事 W_a は, 平面体の場合に, $W_a = \sigma_s + \sigma_L - \sigma_{sL}$ と定義される。(σ_{sL} は液体と固体の界面張力) その I で紹介した前進展散係数 S , と組合せると

$$W_a = p\sigma_L (S + 2) \quad (\text{II-4})$$

$$\text{または} = 2p\sqrt{\sigma_s \cdot \sigma_L} \quad (\text{II-5})$$

と書くこともできる。ここに p は構造が平面からずれるための補正係数。実際に付着を規定する要因は多様であり, 上式は単に, 表面張力の影響を定性的に解釈する便宜上の式に過ぎない。他の要因が同一である場合には, σ_s , σ_L 及び S の低下は, 付着の低下をきたすはずである。ただ注意すべきは, その影響の傾向には, ヒステリシスが含まれる可能性があることである。前進濡れの状態では, (II-4) (II-5) 式のように σ_s , σ_L の平方根として W_a が影響を受けるが, 後退濡れの状態における付着は, S が -1.0 よりも大きい領域 (濡れの領域) の時に S が近似的に 0.0 になるため ((II-2) 式参照) σ_L の影響は線型として, σ_s の影響はゼロとなる可能性がある。

σ_s の異なる物体に対する土壌の付着力を測定した秋山¹⁷⁾ の報告を図 II-3 に引用する。

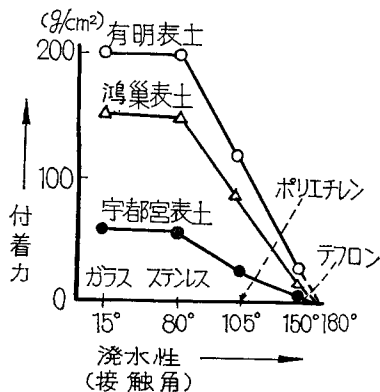


図 II-3

接触角 α は, その I で示したように $S = \cos \alpha - 1$ の関係にあるので, 上図は, α が 80° よりも大きな領域で (II-4) 式の予想と大体一致することを示している。 α が 80° 程度以下で, 付着力がほぼ一定になる現象は, 測定が後退濡れの状態でなされたためか, あるいは W_a は

付着力に付着距離を乗じたものであるから, 付着距離にかかわる何かが $\alpha = 80^\circ$ か 90° あたりで急変したためと予想される。

σ_L を低下させるに従って付着力が減少する現象は, Fountaine⁶⁾ が, カーボランダムに水, Nitrobenzen, Alcohol を加えて付着力を測定した結果からも明らかである。後退濡れの場合に測定される付着力は前述したように σ_L と線型の状態で減少すると予想される。事実彼の実験データは $\sqrt{\sigma_L}$ よりも σ_L に比例して付着力が減少することを示している。現段階では, 付着と濡れ性の関係についての研究は少なく今後の研究に待たねばならない。

2 分散

付着の仕事が小さいということは, 分散するのは容易であると考えられる。従って σ_L 及び σ_s の低下は, 分散を容易にすると予想される。この場合も, ヒステリシスをともなうべきで, 濡れの領域の後退濡れの場合 σ_s は, 分散には余り関係せず σ_L の影響が支配的であると予想される。

Mustafa と Letey¹²⁾ が, 非イオン性表面活性剤 (Alkyl polyoxy ethylene ethanol, 及び 50% polyoxyethylene esters of cyclic acid 50% polyoxyethylene ethers of alkylated phenols の重合体) を水に加えて (水の σ_L を低下させる) ピペット法によって土粒子の分散度を測定したデータによれば, 活性剤濃度が大になるに従って, 分散が大きくなることを示している。同じ表面活性剤を水に添加して, 飽和透水係数を測定した Watson¹⁷⁾ のデータは, 濃度の増加に伴って透水が悪化することを示している。上記のような状態での土粒子の分散は, 他の要因, 特に溶解及び交換性イオンの影響を受けるので, σ_L の影響とは断定できないが, II-4 式で予想されるように σ_L の低下は一般に分散を増加させる傾向にあると考えてよいであろう。

3 団粒の安定と沸化現象

乾いた団粒土に液体が急速に浸入する時に土の構造が崩壊する現象は, 通常沸化現象と呼ばれ, 自然界における団粒構造破壊の大きな要因であると考えられている。濡れの低下が, 沸化を低下させ団粒の安定に役立つであろうとする論議は, 土壌有機物が団粒安定に役立つ原因の一つとして極めて古くからなされている⁷⁾。その I で述べたように, 有機物の存在は, 多かれ少なかれ土粒子の表面張力を低下させ結果として濡れを低下させる。濡れが低下することは, 急速な水の浸入を妨げ, 沸化の力を低下させ団粒の安定に役立つとする論議である。残念ながら, 濡れの低下がどれ程団粒安定に役立つかを示すデータは提示されていない。極端な側として, 濡れが生じ

ない場合は、水が土中に浸入しないで沸化は起らないことになる。 σ_s の低下は、沸化を限定すると予想される。当然ながら σ_s を低下させただけで、団粒の安定が保証されるというものではなく、基本的に土粒子をバインドする力の存在が前提となる。

Ⅲ. 土壌系の力学性に及ぼす影響

1 耐圧強度

同一の土の構造及び水分量の下で、付着力が大きい程耐圧強度は大きくなると仮定するならば、(Ⅱ-4)式によって σ_s 、 σ_L の低下は、耐圧強度の低下を伴わなければならない。水を含んだ土の場合、ガソリンを含んだ同一の土に比べ強度が大であることは、通常観測されることである。Brandt⁴⁾は、同一の水分量の下で、 σ_s を低下させる表面不活性剤を加えた土は、加えない土に比べ、若干強度が低下することを報告している。

耐圧強度が、水分量の増加に伴って減少することは良く知られている現象である。 σ_s の低下は、前進濡れを減少させるので、水中に土試料をひたした状態で耐圧強度を測定するならば、強度の増加を期待できるはずである。Hemwall⁹⁾らは、4-t-butylcatecholを用いて、土の σ_s

を低下させ、水中にて土の強度を測定し、著しい強度の増加を報告している。強度の増加は、吸収した水分量の違いによってもたらされたものと考えられる。湿潤地における路床の安定工法の一助として、今後研究される必要がある。

2 つきかため密度

付着力の低下は、外力を加えた場合の土の変型を容易にすると仮定するならば、 σ_s 、 σ_L の低下は、つきかため密度を増加させるはずである。Brandt⁴⁾は、4-t-butylcatecholを土に加え σ_s を低下させ、つきかため試験を行ない密度の向上を報告している。 σ_s の低い土では、一度乾燥した後には、水の浸入が悪く、逆につきかたまりにくくなる。

σ_L を低下させた場合のつきかため密度に及ぼす影響を確かめたデータは現段階では見当たらない。 σ_s の低い土の場合、 σ_L を低下すれば容易に水を浸入させることができるので、つきかため密度の高上が期待される。

土の濡れと撥水性が、土壌系の挙動に及ぼす影響は、未だ解決されていない問題が多い。工学的目的の実用性を考える場合に、一考するべき課題であろう。

そのⅢ 土壌水の動的状態に及ぼす影響

1 浸入能

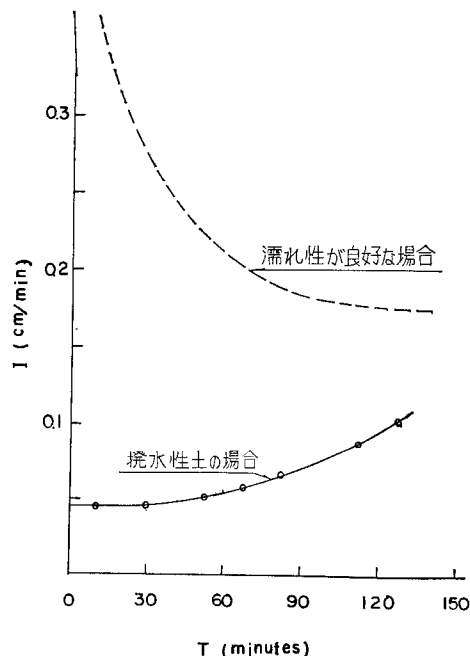
Leteyら¹²⁾は、土に土管束を仮定し、浸入能を表わす次式を提案している。

$$I = 2 K \sigma_L (S+1) / L + K r \rho g (d+L) / L \quad (\text{Ⅲ-1})$$

$$K = \left(\frac{\theta r}{8 \eta} \right)$$

ここに I : 浸入能 ($\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{sec}$)、 σ_L : 液体の表面張力 (dyne/cm)、 S : 前進展散係数、 L : 浸入深さ (cm)、 d : タン水深 (cm)、 ρ : 液体の密度 (gr/cm^3)、 g : 重力の加速度 (cm/sec^2)、 r : 仮想毛管半径 (cm)、 θ : 含水比 (cm^3/cm^3)、 η : 液体の粘性係数 (poise) である。

I は、時間(又は L)と共に減少することは良く知られ、均一土層においては、図Ⅲ-1に示されるように指数関数の型で減少するのが普通である。所が S が -1.0 以下(非濡れの状態)の場合に、タン水深 d を加えて浸入させると図に示されるように、 I は時間と共に増加する。上式において、 K は一定と考えられるので、第一項(表面エネルギーに関係する)が負となって、第二項(重力に関係する)による浸入を妨げるが、時間がたつに従って L が増加し、この負の影響は小さくなる。最終的に、第一項の影響は消失し、第二項は一定値に落ち着く(この値は、透水係数に等しくなる)。一般に S が小さくなる(濡れ性が低下する)に従って、初期浸入能が低下



図Ⅲ-1 濡れと撥水性が浸入能の時間的変化に及ぼす影響。T: 時間, I: 浸入能, (Leteyら¹²⁾による)

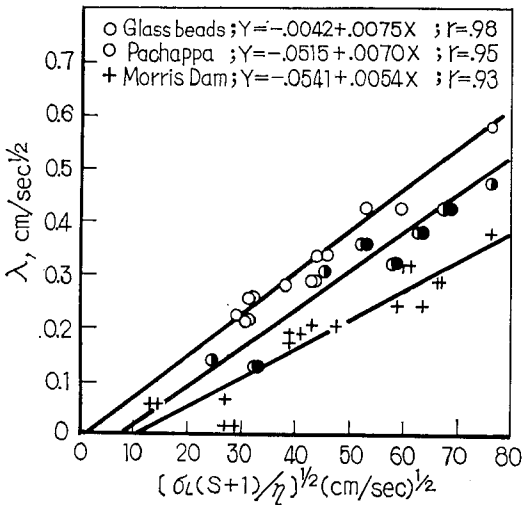
する。実際には、 S が -1.0 以上の場合でも、 I が時間と共に増加することがある。これは、 σ_L 、 S 及び θ が時間と共に増加する理由による場合が多い。

2 横浸入度

土の毛管力だけによって、液体が横方向に浸入する場合は、(III-1)式の第一項だけが関与する。 I は、水が均一に浸入している場合、 dL/dt に等しいので、(III-1)式の二項を無視して積分すると次式が得られる。

$$\frac{L}{\sqrt{t}} = \left\{ \frac{\theta r \sigma_L (S+1)}{2 \eta} \right\}^{1/2} \quad (III-2)$$

L/\sqrt{t} は、一般に横浸速度(λ)と呼ばれる。(あるいは、 $\lambda = L/\sqrt{t}$ の式は、未飽和流の拡散方程式解の場合に用いられる Boltzman 変換式としても知られている。)与えられた土において、違った液体を用いて求められる λ は、 $\{\sigma_L(S+1)/\eta\}^{1/2}$ との間に線型の関係有すべきである。Mustafaら¹⁵⁾が3種類の試料に、各種の有機質液体を用いて求めたデータを図III-2に示す。



図III-2 横浸入度 λ に及ぼす液体の性質、(表面張力 σ_L 前進展散係数 S 、粘性係数 η) の影響 (Mustafa ら¹⁵⁾による)

図から明らかなように、実用性を妨げない範囲で、良好な線型関係が得られる。 λ を一つの液体について求めておけば、他の液体について λ を推定できるという意味で、非常に便利な関係式である。

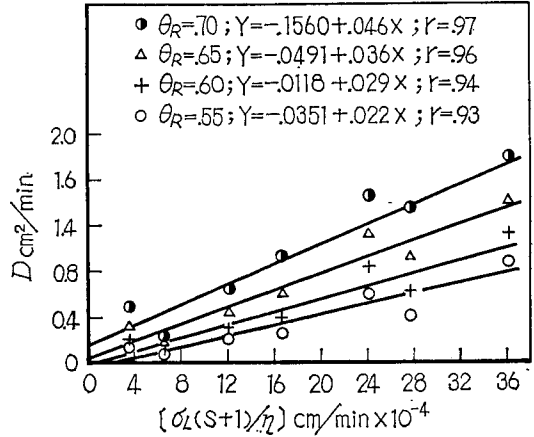
3 土壌水の拡散度

横浸入の場合と同じ条件の下で、Philip²⁵⁾は、表面張力を加味した次のような土壌水分拡散方程式を提案している。

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\sigma_L (S+1)}{\eta} D_o(\theta) \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) \quad (III-3)$$

ここに x : 横方向の距離、 $D_o(\theta)$ は、土特有の拡散係数で距離の次元を持つ。測定される拡散度 $D(\theta)$ は、

$\sigma_L(S+1)/\eta$ との間に線型の関係を持つ。Mustafaら¹⁵⁾が pachappa 砂壤土を用いて、各種の有機質液体の場合に求めたデータを、図III-3にかかげる。



図III-3 土壌水拡散度に及ぼす液体の性質 (表面張力 σ_L 、前進展散係数 S 、粘性係数 η) の影響 (Mustafa ら¹⁵⁾による)。($\theta_R = (\theta - \theta_i) / (\theta_s - \theta_i)$, θ_s : 飽和含水比, θ_i : 初期含水比)

図から明らかなように、良好な線型関係が得られるので、一つの液体について $D(\theta)$ を測定しておけば、他の液体の $D(\theta)$ を近似的に推定できる。

4 透水性

Darcy 則で定義される透水性 K は、液体の ρ 、 η によって影響を受けるが、 σ_L 及び S によっては変るべきでない。即ち前述した III-1 式において、 L が大になった場合、 I は、第二項だけの影響を受け、Darcy の見かけ上の流速に等しくなる。物理的には、飽和流の場合、蒸気相との界面は消失し、結果として、流れの状態に関与しないと考えることもできる。

未飽和透水係数の場合も、全く同様なことが言える。未飽和流の一般微分方程式から、 $K(\theta)$ は、 $-D(\theta)(\partial \theta / \partial H)$ と定義される。(H は負の水頭で正の数として扱っている)。(III-3) 式から $D(\theta)$ は $D_o(\theta) [\sigma_L(S+1)/\eta]$ 及びその II で紹介したように、 H は $[2\sigma_L(S+1)]/\rho g r$ と仮定されるので結局 $\sigma_L(S+1)$ の影響は、相殺されてしまい $K(\theta)$ は、 ρ 、 η 、及び土固有の保持係数だけによって影響を受ける。(但しこの論議は、砂のように構造が安定した場合に適用できるもので、実際には $K(\theta)$ は、流体の化学的、生物学的性質によって変化する。)

5 水分分布

乾いた土への横浸入、あるいは鉛直浸入時における水分分布を、時間と距離の関数として解析的に求める方法は、Klute¹⁰⁾ 以来多くの研究と改良がなされてきた。前述した (III-3) 式によって、 σ_L 、 η 、 ρ の違った液体を用いた場合 $D(\theta)$ が変ることを知っているの、その D

(θ) と $H(\theta)$ のデータを用いて(III-3)式を $\theta(x, t)$ について解くことになる。水分分布は、 x についてほぼ均一に分布し、浸潤前線にて急に初期水分量に落着くパターンをとるので、 t について分布を概算する場合、(III-2)式にて見当をつけることができる。

浸入後の水分分布を解析的に求める努力は Staple²⁶⁾ Rubins²⁷⁾ 等によってなされているが、ヒステレシスの影響が出るため、その解法は、めんどうとなる。特に濡れが低下した土の場合、分布は、鉛直的、水平的に不均一となり、数値的な取扱いは非常にむずかしい。

6 蒸 発

土壌面からの蒸発は、土壌水ポテンシャルが -15har よりも大きい場合、外的な気象条件によって規定され土側の影響は無視できると考えられている。何故なら、 -15bar までは、蒸気圧はほぼ飽和に近く、蒸発を限定す

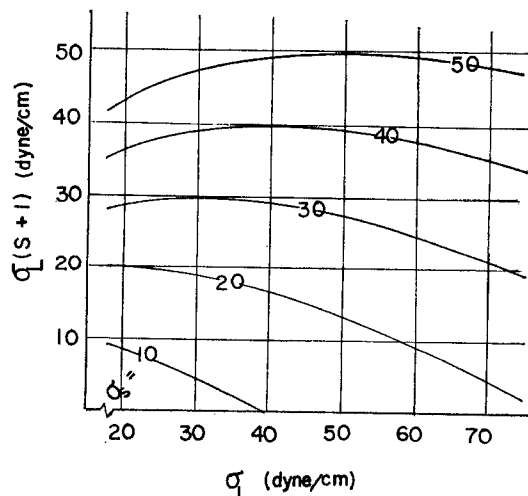
るとは考えられない。所が撥水性土、あるいは濡れが低下した土を飽和した後に、蒸発させると、 -15har 以上で蒸発が減少し、濡れやすい土に比べ蒸発が少くなる傾向にある。原因は、自己マルチング作用によるものと考えられる。

現時点では、詳しい研究報告はまだなされていないが上記の現象は、従来考えられていたリング水としての移動が大きな負圧の下でも永續しているとする考えに反する意味で興味深い。土粒子の表面張力が土ごとに違うことから考え、液相としての移動の限界は、土ごとに変わり、一定の負圧で定義はできない。一般に σ_s が小さくなるにつれ液相としての移動は低下し、蒸気相としての移動の相対的量が多くなると予想される。マルチングに関する新しい考え方として、今後の研究の進展が期待される。

そのIV 表面活性剤と不活性剤

前述した式中には、いずれも $\sigma_L(S+1)$ の項が含まれている。又最初に述べたように $S = 2\sqrt{\sigma_s/\sigma_L} - 2$ であるから基本的に σ_L と σ_s を変えることによって、土壌水の動的状態を変化させ得ることになる。 σ_L を低下させる化合物を表面活性剤、 σ_s を低下させるものは表面不活性剤と通称されている。(正確には、両者とも、 σ_s をも変えている。) σ_s と σ_L の組合せで $\sigma_L(S+1)$ がどのように変わるかを示したものが図IV-1である。表面活性剤を用いる場合、吸着が起り $\sigma_L(S+1)$ はこの図に示されるよりも若干小さくなる。

今浸入、拡散度を増加させようとするならば、 $\sigma_L(S+1)$ が大きくなるように σ_L を σ_s に近づけてやればよ



図IV-1 液体の表面張力 σ_L 、土粒子の表面張力 σ_s と土壌水の動きを規定する項 $\sigma_L(S+1)$ との関係

い。 σ_s の高い土では、水の σ_L (72 dyne/cm 程度) を少し低下させれば、浸入、拡散を増加させることができるが、その高上の率は、余り高くなく、 σ_L を下げすぎると逆効果を生じる。(一般の濡れやすい土で、表面張力は、 40 dyne/cm 前後である)、 σ_s の低い土では、 σ_L を低下させると、かなり大きな増加が期待できるが、最大値は σ_s によって限界がある。(一般に自然に発生している撥水性土の σ_s は 20 dyne/cm 前後である)

現在数多くの表面活性剤が市場に出ている¹⁾ が土壌に用いる目的で市販されているもので代表的なものは、非イオン性の Alkylpolyoxy-ethylene ethanol, polyoxyethylene ester of fall oil, polyoxyethylene esters of cyclic acid +50% polyoxyethylene ethers of alkylated phenols 等であろう。又生産費が比較的安いアニオン系のものとしては、Alkyl naphthalene sodium sulfonate 等が利用されている。比較的低濃度 (500 ppm 程度) で浸入能の増加²³⁾、表面浸食防止¹⁹⁾、発芽²⁰⁾の促進等に効果があると報告されている。又作物に有害になる⁵⁾²¹⁾²²⁾場合、土壌構造を破壊する傾向にある³⁰⁾等の報告もあるので、利用に当っては、化学的・生物的副作用を試験する必要がある。

水の動きを制限しようとする場合には、図IV-1から明らかなように、 σ_s を低下させることが最も有効である。この目的のために多くの表面不活性剤が市販されている⁷⁾⁸⁾¹⁶⁾¹⁷⁾。4-tert-butyl pyrocatechol, Sodium methyl silanolate, dialkyl quaternary Ammonium chloride, sodium resinolate 等は代表的なものである。水の浸入防止、法面の安定、マルチングその他工学的目的で今後の研究が期待される。

θ_s を高くすることは、現段階では、実用に至っていない。

おわりに

土の濡れと撥水性は、基本的に液体の表面張力、土粒子の表面張力及びそのバランスによって規定されるとする観点から、その決定法、及び土壤水の静的、動的状態に及ぼす影響について基本となる事項を紹介した。土に対するより深い理解、あるいは、撥水性土の管理、浸入制御、土壤安定等の応用の一助となれば、はなはだ幸いである。尚この資料をまとめるに当って、文献を提供して下さい各氏に感謝します。

参考文献

その1

- 1) Adams, S., B.R. Strain, and M.S. Adams. Water-repellent soils and annual plant cover in a desert scrub community of southeastern California. p.289-295. In Water-Repellent Soils. DeBano and Letey (Eds). University of Calif. Riverside. (1969)
- 2) Adamson, A.W. An adsorption model for contact angle and spreading. J. Colloid Interface Sci. 27 : 180-187. (1968)
- 3) Bond, R.D. The influence of the microflora on the physical properties of soil. II Field studies on Water repellent sands. Aust. J. Soil Res. 2 : 123-131. (1964)
- 4) Bond, R.D. The occurrence of water repellent soils in Australia. p.1-3 In Water-Repellent soils. DeBano and Letey (Eds). University of Calif. Riverside. (1969)
- 5) Bozer, K. B., G.H. Brandt, and J.B. Hamwall. Chemistry of materials that make soil hydrophobic. p.189-204 In Water-Repellent soils. DeBano and Letey (Eds). University of Calif. Riverside. (1969)
- 6) DeBano, L.F. Formation of non-wettable soils involves heat transfer mechanism. U.S. Forest. Serv. Res. Pacific S.W. Forest and Range Exp. Sta., Berkeley, Calif. PSW-132. (1966)
- 7) DeBano, L.F. and J.S. Krammers. Water-Repellent soils and their relation to wildfire temperatures. Bull Int. Assoc. Soil Hydrol. 11 : 14-19. (1966)
- 8) DeBano, L.F., J.F. Osborn, J.S. Krammers and J. Letey. Soil wettability and wetting agents our current knowledge of the problem. U.S. Forest Serv Res. Pacific S.W. Forest and Range Exp. Sta., Berkeley, Calif. PSW-43. (1967)
- 9) DeBano, L.F. Observations on water-repellent soils in Western United States. p. 17-30 In Water-repellent Soils. DeBano and Letey (Eds). University of Calif. Riverside. 1969.
- 10) Emerson, W.W. and R.D. Bond. The rate of water entry into dry sand and calculation of the advancing contact angle. Aust. J. Soil Res. 1 : 9-16. (1963)
- 11) Fink, D.H. and L.E. Myers. Synthetic hydrophobic soils for harvesting precipitation. p.221-240 In Water-Repellent Soils. DeBano and Letey (Eds). University of Calif. Riverside. (1969)
- 12) Hammond, L.C. and T.L. Yuan. Methods of measuring water repellency of soils. p.49-60 In Water-Repellent Soils. DeBano and Letey (Eds). University of Calif. Riverside. (1969)
- 13) Holzhey, C.S. Water-repellent soils in Southern California. p.31-41 In Water-Repellent Soils. DeBano and Letey (Eds). University of Calif. Riverside 1969.
- 14) Jamison, V.C. The penetration of irrigation and rain water into sandy soils of central Florida. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 10 : 25-29. (1946)
- 15) Jamison, V.C. Wetting resistance under citrus tree in Florida. p.9-16 In Water-Repellent Soils. DeBano and Letey (Eds). University of Calif. Riverside (1969)
- 16) Kolyasev, F.E. and A.G. Holodov. Hydrophobic earth as a mean of moisture-thermal-and electric insulation. p.298-307. In Water and its Conduction in soils. Special report 40. Highway Res. Bod. Pub. 629. National Acad. of Sci. National Res. Council (1958)
- 17) Letey, J., J.F. Osborn and R.E. Pelishek. Measurement of liquid-solid contact angles in soil and sand. Soil Sci. 93 : 149-153. (1962)
- 18) Michaels A. S. The waterproofing of soil and bulding materials. p.329-383. In Waterproofing and Water Repellency. Elsevier Pub. Com. N.Y. 1963.
- 19) Miyamoto, S. and J. Letey. Determination of solid-air surface tension of porous media. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 35 : 856-859. (1971)
- 20) Miyamoto, S., J. Letey, and J.F. Osborn. Water vapor adsorption by water repellent soils at equilibrium. Soil Sci. In print (1971)
- 21) Mustafa, M.A., J. Letey, and C.L. Watson. Evaluation of the intrinsic permeability and diffusivity concepts to predict horizontal infiltration in porous media. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 34 : 369-372 (1970)
- 22) Myers, L.E. Waterproofing soil to collect precipitation. J. of Soil and Water Conserv. 16 : 281-282. (1961)
- 23) Myers, L.E. and G.W. Frasier. Creating hydrophobic soil for water harvesting. Irrig. and Drain. Div. ASCE 95 : 43-54. (1969)

- 24) Nielsen, D.R., J.W. Biggar and J.M. Davidson. Experimental consideration of diffusion analysis in unsaturated flow problems. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 26 : 107-111. (1962)
- 25) Philip, J.R. The theory of infiltration. IV Sorptivity and algebraic infiltration. equations. *Soil Sci.* 84 : 257-264. (1957)
- 26) Savage, S.M., J.P. Martin and J. Letey. Contribution of some soil fungi to natural and heat-induced water repellency of sand. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 33 : 405-409. (1969)
- 27) Wander, I.W. An interpretation of the cause of resistance to wetting in Florida soils. *Proc. Florida Hort. Soc.* 92. (1949)
- 28) Watson, C.L. and J. Letey. Indices for characterizing soil water repellency based upon contact angle surface tension relationships. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 34 : 841-844. (1970)
- 29) Woudt, B.D.V. Resistance to wetting under tropical and subtropical conditions. p.7. In *Water-Repellent Soils*. DeBano and Letey (Eds). University of Calif. Riverside. (1969)

そのII

- 1) Adamson, A.W. An adsorption model for contact angle and spreading. *J. Colloid Interface Sci.* 27 : 180-187. (1968)
- 2) Black, W. Basic chemistry of surface-active agents P. 133-142 In *Water-Repellent Soils*. DeBano and Letey (Eds). University of California, Riverside. 1969.
- 3) Bozer, K.B., G.H. Brandt, and J.B. Hemwall. p. 189-204. In *Water-Repellent Soils*. DeBano and Letey (Eds). University of California, Riverside. (1969)
- 4) Brandt, G.H. Soil physical properties altered by adsorbed hydrophobic materials. p.205-220. In *Water-Repellent Soils*. DeBano and Letey (Eds). University of California, Riverside. (1969)
- 5) Fink, D.H. and L.E. Myers. Synthetic hydrophobic soils for harvesting precipitation. p.221-240. In *Water-Repellent Soils*. DeBano and Letey (Eds). University of California, Riverside. (1969)
- 6) Fountaine, E.R. Investigations into the mechanism of soil adhesion. *J. of Soil Sci.* : 251-263. (1954)
- 7) Harris, R.F., G. Chesters. and O.N. Allen. Dynamics of soil aggregate. *Adv. in Agronomy.* 18 : 107-169. (1966)
- 8) Hemwall, J.B., D.T. Davidson, and H.H. Scott. Stabilization of soils with 4-tert-butylpyrocatechol. *Highway Res. Bd. Bull.* 357 : 1-11. (1962)
- 9) Hemwall, J.B. and K.B. Bozer. Moisture and strength relationships of soils as affected by 4-tert-butylpyrocatechol. *Soil Sci.* 98 : 235-243. (1964)
- 10) Miyamoto, S. and J. Letey. Determination of solid-air surface tension of porous media. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 35 : 856-859. (1971)
- 11) Miyamoto, S., J. Letey, and J. Osborn. Water vapor adsorption by Water repellent soils at equilibrium. *Soil Sci.* In press. (1971)
- 12) Mustafa, M.A. and J. Letey. The effect of two nonionic surfactants on aggregate stability of Soils *Soil Sci.* 107 : 343-347. (1969)
- 13) Myers, L.E. and G.W. Frasier. Creating hydrophobic soil for water harvesting. *Irrig. and Drain. Div. of ASCE* 95 : 43-54. (1969)
- 14) Philip, J.R. Similarity hypothesis for capillary hysteresis in porous media. *J. Geo. Phys. Res.* 69 : 1553-1562. (1962)
- 15) Pouloussilis, A and E.C. Childs The hysteresis of pore water : The non-independence of domains. *Soil Sci.* 112 : 301-312. (1971)
- 16) Topp, G.C. Soil Water hysteresis : The domain theory excluded to pore interaction. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 35 : 219-225. (1971)
- 17) Watson, C.L. Hydraulic conductivity of soil as influenced by surfactants. p.163-169. In *Water-Repellent Soils*. DeBano and Letey (Eds). University of California, Riverside. (1969)
- 18) 秋山豊 : 土壌の付着性について, 土壌の物理性 24 : 21-26. (1971)

そのIII, IV

- 1) Black, W. Basic chemistry of surface-active agents p.133-142. In *Water-Repellent Soils*. DeBano and Letey (Eds). University of California, Riverside. (1969)
- 2) Bozer, K.B., G.H. Brandt, and J.B. Hemwall. Chemistry of materials that make soil hydrophobic. p.189-204. In *Water-Repellent Soils*. DeBano and Letey (Eds). University of California Riverside. (1969)
- 3) Brandt, C.H. Soil Physical properties altered by adsorbed hydrophobic material. p.205-220. In *Water-Repellent Soils*. DeBano and Letey (Eds). University of California, Riverside. (1969)
- 4) Emerson, W.W. and R.D. Bond. The rate of water entry into dry sand and calculation of the advancing contact angle. *Aust. J. Soil Sci.* 1 : 9-16. (1963)
- 5) Endo, R.M. The deleterious effects of two non-ionic surfactants on the germination and growth of various grasses. p.327-334 In *Water-Repellent Soils*. DeBano and Letey (Eds). University of California,

- Riverside. (1969)
- 6) Hammond, C.L. Capillary adsorption of alcohol, as an index of soil structure. *Soil Crop Sci. Soc. Florida* 24 : 125-130. (1964)
 - 7) Hemwall, J.B., D.T. Davidson, and H.H. Scott. Stabilization of soils with 4-tert-butylpyrocatechol. *Highway Res. Bd. Bull.* 357 : 1-11. 1962.
 - 8) Hemwall, J.B. and K.B. Bozer. Moisture and strength relationships of soils as affected by 4-tert-butylpyrocatechol. *Soil Sci.* 98 : 235-243. 1964.
 - 9) Jackson, R.D. Porosity and soil-water diffusivity relations. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 27 : 123-126. (1963)
 - 10) Klute, A.A. A numerical method for solving the flow equation for water in unsaturated materials. *Soil Sci.* 73 : 105-116. (1952)
 - 11) Kolyasev, F.E. and A.G. Holodov. Hydrophobic earth as a means of moisture-, thermal-, and electric-insulation. p.298-307. In *Water and its Conductance in Soils. Special Report. 40 Highway Res. Bd. Pub. 629. National Academy of Science. NRC.* (1958)
 - 12) Letey, J., J. Osborn, and R.E. Pelishek. Measurement of liquid-solid contact angles in soil and sand. *Soil Sci.* 93 : 149-153. (1962)
 - 13) Miyamoto, S. and J. Letey. Determination of air-solid surface tension of porous media. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 35 : 856-859. (1971)
 - 14) Miyamoto, S., J. Letey, and L.V. Weeks. Evaluation of the similarity hypothesis to predict capillary hysteresis in porous media. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* In press. (1971)
 - 15) Mustafa, M.A., J. Letey, and C.L. Watson. Evaluation of the Intrinsic-permeability and -diffusivity concepts to predict horizontal infiltration in porous media. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 34 : 369-372. (1970)
 - 16) Myers, L.E. Waterproofing soil to collect precipitation. *J. Soil & Water Conserv.* 16 : 281-282. 1961.
 - 17) Myers, L.E. and G.W. Frasier. Creating hydrophobic soil for water harvesting. *J. Irrig. & Drainage. Div. ASCE.* 95 : 43-54. (1969)
 - 18) Nielsen, D.R., J.W. Bigger, and J.M. Davidson. Experimental consideration of diffusion analysis in unsaturated flow problems. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 26 : 107-111. (1962)
 - 19) Osborn, J., R.E. Pelishek, J.S. Krammers, and J. Letey. Soil wettability as factor in errodability. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 28 : 294-295. (1962)
 - 20) Osborn, J., J. Letey, L.F. DeBano, and E. Terry. Seed germination and establishment as affected by non wettable soils and wetting agents. *Ecology* 48 : 494-497. (1967)
 - 21) Parr, J.F. and A.C. Norman. Effects of nonionic surfactants on root growth and cation uptake. *Plant Physiol.* 39 : 502-507. (1964)
 - 22) Parr, J.F. and A.G. Norman. Considerations in the use of surfactants in plant systems : a review. *Bot. Gaz.* 126 : 86-96. (1965)
 - 23) Pelishek, R.E., J. Osborn, and J. Letey. The effect of wetting agents on infiltration. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 26 : 595-598. (1962)
 - 24) Philip, J.R. Similarity hypothesis for capillary hysteresis in porous media. *J. Geo. Phys. Res.* 69 : 1553-1562. (1962)
 - 25) Philip, J.R. The theory of infiltration. IV Sorptivity and algebraic infiltration equations. *Soil Sci.* 84 : 257-264. (1957)
 - 26) Philip, J.R. Limitations on scaling by contact angle. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 35 : 507-508. 1971.
 - 27) Rubin, J. Numerical method for analyzing hysteresis-affected post-infiltration of soil moisture. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 31 : 13-20. (1967)
 - 28) Staple, W.J. Moisture tension, diffusivity and conductivity of a loam soil during wetting and drying. *Can. J. Soil Sci.* 45 : 78-86. (1965)
 - 29) Staple, W.J. Comparison of computed and measured redistribution following infiltration. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 33 : 840-847. (1969)
 - 30) Watson, C.L. Hydraulic conductivity of soil as influenced by surfactants. p.163-175. In *Water-Repellent Soils. DeBano and Letey (Eds). University of California, Riverside.* (1969)
 - 31) Watson, C.L. The influence of liquid surface tension and liquid-solid contact angle on liquid entry into porous media. *Soil Sci.* (In press). (1971)