

## 質疑応答と総合討論

司会 飯村康二（北陸農試） 長田 昇（三重大農）

講演者 コメンテーター

堤 和男（東大生研） 渡辺 裕（農技研）

吉田 武彦（農技研） 栗原 淳（農技研）

赤江 剛夫（京大農） 岩田 進午（農技研）

嘉門 雅史（京大工） 東山 勇（山形大農）

粕淵 辰昭（農技研） 宮崎 毅（東大農）

質疑応答

〔堤講演関係〕

岩田  $\text{Si-OH} : \text{O} < \begin{matrix} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{matrix}$  の  $\text{H}_2\text{O}$  がとれる温度と結合エネルギーはどうか。浸漬熱のデータの解析にあたって、どのような相互作用を考慮するのか（官能基との相互作用のみを考えるのか）。カウンター・イオンの種類が、粘土の官能基（OH）に及ぼす影響は、どのようなメカニズムを通じてなのか。

堤 水との相互作用エネルギーについて：固体と水との相互作用は、双極子-双極子、双極子-誘起双極子、水素結合、分散力などで表現される。もし固体表面（例えばシリカ表面）に水酸基（シラノール）が存在すれば、双極子-双極子相互作用がエネルギー的にもっとも強い。従って、シリカの水への浸漬熱の値を決めるのは、この極性相互作用である。しかし、シラノールの  $-\text{OH}$  がエステル化により  $-\text{OR}$  になると、浸漬熱は相互作用エネルギーの小さい双極子-誘起双極子、分散力が主成分となるので、熱量は低下する。

シラノールに水素結合した水について：シラノールの上に  $\text{Si-OH} \cdots \text{O} < \begin{matrix} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{matrix}$  のように水素結合した水分の脱離は  $120^\circ\text{C}$  以上で起り、シリカによっても異なるが、 $200^\circ\text{C}$  以下で完了する。水素結合エネルギーはやはり分布を有するが、 $10\text{kcal/mole}$  以下であり、一般に、 $10\text{kcal/mole}$  である。

モンモリロナイトの  $-\text{OH}$  に及ぼす陽イオンの影響について： $-\text{OH}$  は一種の双極子であり、これが陽イオンの作る電場に置かれると、伸縮振動強度は変化する。その変化の度合は陽イオンの作る電場強度（荷電/イオン半径）に依存するはずである。

高橋（農技研） シラノール基を加熱処理した場合、加熱温度の違いにより、生成するシロキサン結合の安定度に差があるのはどのような原因によるか。

堤 2つのシラノール  $\begin{matrix} \text{Si-OH} \\ \text{Si-OH} \end{matrix}$  からの加熱脱水によっ

て生ずるシロキサンは、加熱温度が低い場合、 $\begin{matrix} \text{Si}^{\delta-} \\ \text{Si}^{\delta+} \end{matrix}$  のように、酸素が対称的な配置をとらないことが考えられる。この場合には、再水あるいは  $\text{Li}-\text{C}_6\text{H}_4$  の添

加で  $\begin{matrix} \text{Si-OH} \\ \text{Si-OH} \end{matrix}$  あるいは  $\begin{matrix} \text{Si-OLi} \\ \text{Si-C}_6\text{H}_4 \end{matrix}$  になる。しかし、

加熱温度が高いと、酸素が対称位置  $\begin{matrix} \text{Si} \\ \text{Si} \end{matrix} > \text{O}$  に存在し、安定化する。一般に  $800^\circ\text{C}$  以上では再水和などは困難とされる。

〔吉田講演関係〕

岩田 カラム内に残存するイオンの分布が、栃木土壤ではうまく解析できたのに、長野土壤ではうまくいかなかったという理由は、講演者のモデルが水の移動にともなうイオンの移動のみに着目しているのだから、透水性のよい栃木土壤ではうまくいくが、透水性の悪い長野土壤には適用できないからではないか。

吉田 そのようなことは当然考えられる。しかし、久津那氏の実験方法では透水量は栃木、長野両土壤で同一になるようにしている。

須藤（茨城大） 畑の場合は流れの方向が逆転することがあるが、その場合もこの理論は通じるものか。また畑で水の上昇の場合にも適用できるか。

吉田 モデルは別に気相の存在を排除していないから、前提条件が成立すれば畑土壤でもかまわないと考えている。また、モデルの性質上、 $v$  をマイナスにすれば水の上昇になるから、適用できると思う。ただし水の上昇下降の組み合わせで、たとえば拡散がきいてくると前提が崩れるから成立しない。

古畑（農技研） 畑地状態における肥料要素の移動については地域や地方農試において既に多くのデータが現象としては得られている。しかし、数量化した取扱いは例が少ないので、このようなデータを活用して適用性の検討を行なって欲しい。

吉田 畑でのデータでは検討していない。

吉田（新潟大） 次の二点が考慮されているのかどうか、ご説明を願いたい。

- (1) 根からの吸水による物質移動
- (2) 畑の場合、水蒸気の移動による水の収支（移動）

吉田 (1)このモデルは根による吸収を調べるための基礎資料を得るために考えたので、説明した中では吸収によ

る変化は考えていない。(2)水の気化はないと想定している。

飯村 分配係数の内容として何を考えているか。

吉田 分配係数はデータから計算上出てくる数字で内容はわからない。ただ常識的に、イオン交換もあろうし、溶解度による分配もあろうし、それらをみなひっくりかえしたものと漠然と考えている。

飯村 固相と液相の分配係数について、溶液と固相表面の分配、溶解度による分配は pH 等の条件によって変化する。これを考慮して、求められた分配係数の意味を求める見直しはないか。

吉田 考えにいられていない。pH も分配係数にひっくりかえしたことになる。土壌の性質について当然考慮すべき点は多いが、作物研究者としてとてもやれない。むしろ土壌研究者に検討してもらって前提条件の可否を提起してほしいと思っている。もし前提条件が成立しえないなら、このモデルは撤回するのが正しいと考える。

渡辺(農技研) 実験値と計算値との間に多少の開きがあるように思われる。ここでは3つのパラメータが使われているが、それ以外のパラメータを考えているのか。

栗原 吸着速度定数、解離速度定数の両パラメータは  $K^+$  および  $NH_4^+$  について共通のものを用いた。これは土壌との反応が両イオンについて同一であるとの仮定にもとづいている。一方もうひとつのパラメータ拡散効果定数  $\beta$  は  $K^+$  の各肥料からの溶出総量の実験値にあわせて定めたものである。従って土壌中での分布が特に  $NH_4^+$  について実験値と計算値についてずれを示すのは、上記の仮定が厳密には成立しないことを示唆しているものと考えている。その点でパラメータをイオン別に設定する試みの余地は残されていると思われる。

現在のパラメータで計算値と実測値とをかなり近似できる。また、モデルから得られた数値はよく現象を数量的に解析している。しかし、入力するパラメータの信頼性と実験データが少なく、今後この分野での研究開発がのぞまれる。

パラメータについてはさらに研究を続け、モデルの改良を目指すべきと考えている。

手島(大阪府大) 分配係数の出し方について、真比重、etc から予測できるとおききしたと思うが、そうであれば、畑など(気、液相混在の場合)では、はじめどのように仮定するのか。

吉田 真比重を使ったのはプレートの固相容積を計算するため、分配係数はデータから逆に計算して出した。

#### [赤江講演関係]

佐藤(岩手大) 相関時間( $\tau$ )は、含水比の減少によって増加するのではないか。

赤江 相関時間は、水分量の減少とともに増加する。

佐藤 1価イオン、例えばKの水和水では、110°C で乾燥させることができるか。

岩田 できると思う。2価イオンの水和水は105°C では飛ばないが。

吉田(新潟大) 土壌水の密度測定について、①X線回折により格子間隔を求め、間接的に計算する方法の考え方。②格子間の水分子が、計算の前提となっている正方配列以外の重なり方で、入りこむことは考えられないか。

赤江 ①X線回折で得られた格子間距離と、内部比表面積をかけて格子間体積を得て、そのときの吸着水分量をこれで除する。②報告した測定例では、規則的な格子間隔の増加を認め、これによって計算している。

寺沢(農技研) 土壌水は溶質などを含む土壌溶液であるので、このような不純物を含む土壌水の物性を調べるには、どのようなアプローチをしたらよいか。

赤江 土壌が不均質で不純物を含むことは、土壌の本質的な性状である。まず理想化されたクリーンな試料についての測定を行い、要因の分析を行うのがこれまでの研究の経緯であり、こうしたアプローチの組み合わせで、実際の土壌が説明されると思われるが、今後の困難な課題として残されている。

#### [嘉門講演関係]

桜井(愛媛大) 電子顕微鏡の写真作成ないし観察を行う場合、特に試料の表面の整形をどのようにしているか。また載荷されている試料内の応力分布と粒子あるいはペットの配列分布の関係はどうなっているか。

嘉門 試料作成には a) 試料脱型の影響 b) 試料乾燥の影響 c) 観察面の作成の方法が影響する。これらのうち、a) はほとんど影響が少ないとされているが、b), c) は重要な問題であり、b) については凍結乾燥法が有力と考えられる。またc) については、現在ピーリング法(接着テープで表面乱れのひしはがし)とゼラチン法(ゼラチンを塗布して乱れを取る)とを用いている。土の応力分布については、試験方法そのものに依存しており、特にここでは最大主応力方向に着目して観察しているので、明確である。

塩(茨城大) 二次圧密における団粒の再配列が具体的事実として、変化したといった報告があったら教えてほしい。また peds の定量化手法で、何か考えているものがあるか。

嘉門 二次圧密におけるベッド内部の変形は一部 SEM で観察した例があり、報告されている。またベッドの定量化手法については今後の課題である。

佐藤(岩手大) 配向の定量におけるウェイトのつけ方

はどうするのか。

**嘉門** ウェイトのつけ方は観察のスケールに関係しており、M-値の測定においては、ベッドではなく、その内部の粘土粒子の傾斜角を測定している。またウェイトは、長さに主として依存する。

**岩田** カウンターイオンが粒子の配向性と応力の間関係に及ぼす影響についてはどうか。

**嘉門** Na, Ca などのカウンターイオンの影響による土構造の変化は、もちろん生じるものであるが、今回の報告では、これら界面イオンによる構造の変化についてはまったく除外している。

**東山** 二次圧密は変形時間特性が一次圧密と区別される現象であるから、一次二次圧密をベッドの外部、内部にわけて説明しようとする考え方は、かつての粒子再配列だけで説明しようとする考え方からは質的に一歩前進したものと思われる。yong のマクロポア、ミクロポアとも関連して、そのような考え方が最近の流れの方法となってきたのかどうか、教えていただきたい。

**嘉門** レオロジー特性を微視的な立場でみたとき、ベッドの変形機構によって説明すると現象の把握が一層容易になるということで、マクロベッドとミクロベッドおよびその間のポアの変化ということで説明されつつある。またさらに rate process から分子オーダーの流動単位と結合数とによってレオロジー特性を定量的に示した松井らの研究もみられる。

〔柏淵講演関係〕

**宮崎** 比熱測定時に試料を投下すると発熱するが、これの処理はどうするか。

**柏淵** 発熱後、温度が平衡に達してのちに測定するので、問題はない。

**宮崎** 水を含んだ土の比熱測定はどうか。

**柏淵** 水を含んだままで測定している。

**西影** (名古屋大水圏科学研) 火山灰等の間ゲキが大なる場合の熱伝導については、水の移動による熱伝導(雨

等の場合)を考えなければいけないと思うが、その地熱系への影響について説明願いたい。

**柏淵** 降雨時のような透水量の大きい場合、すなわち強制対流が伝熱の主要な役割をはたしている場合については検討していない。しかし、雨の温度、土壌中への水のフラックス、地温分布、土壌の比熱などを考慮に入れて、物質移動に伴う熱輸送の問題として取り扱うことができると思う。

**長田** さきほどの話の中で、温度勾配が存在するときの水分移動に関して、温度の低い側から高い側への移動を熱浸透で説明されたが、できたらその辺をもう少し詳しく説明して欲しい。

**宮崎** 熱浸透というのは、固相との相互作用で説明されている水の移動現象であり、さきほど述べたように高温の場所へ向かう移動といわれているものである。バルクの水で考えれば当然水の化学ポテンシャルは温度の高い方が大きいから、静水圧を無視すれば水は高温側から低温側へ動くように思われるが、熱浸透では方向が逆だというわけである。現在仮説として言われているのは、固相付近の水はエンタルピーが低下していることがこの現象を生じさせているのだということ、Deryagin や Groenvelt 達が理論的に扱っている。この見方は、水の物性をエントロピー変化からとらえようとするさきほどの議論とも関係がありそうであるが、私自身はこれ以上の理解はできていない。

**五島** (野菜試) 温室の中で半導体素子を用いたテンソメーターで土壌水分張力を測定しているが、その場合気温が上昇すると水分張力が高くなる現象がみられるが、土壌水分張力に関するサクシジョンの問題であると考えてよいか、教えて欲しい。地温とは関係がないようであるが、測定場所は地表下10cmである。

**宮崎** 温室内の気温変化に伴ってサクシジョンが変化するのも、温度に関係した現象だと思うが、私にもよくわからない。