

粒子・流体・コロイド界面の視点からの農学分野のエンジニアリングサイエンス

足立 泰久

1. はじめに

大学院時代の筆者の研究課題は農村下水道や畜産廃水処理施設で注目されたフロクの物理性を調べることに端を発した。当時、共同研究でお世話になった農業土木試験場の大井節男博士より、水処理の課題を移動現象の基本問題として捉え、Einsteinの熱の分子運動論、その後の科学史の展開に結び付けて考えるという洞察と構想、創造力に富んだ指導を受けた。その過程で出会った材料が完全球形単分散のラテックスコロイド粒子であり、その粒子をモデル材料にフロクの形成過程、形成されたフロクの幾何学的構造、沈降特性や破壊強度、レオロジーに至る物性論を考えることがその後のテーマになった(図1)¹⁾。研究開始直後、化学工学科の松本幹治先生を訪問し物理性の相関的考え方の有効性、フロクの透水性や表面滑りの重要性について教えていただいた²⁾。土壌や水環境で遭遇する実際の系は完全球形の粒子で構成される系からかけ離れているが、複雑な系では余計なものを捨象、単純化し本質を見極めた思考の枠組を作ることが先決と考えた。モデル粒子の実験から得た結果や経験は、土壌や水環境、生態系や生物資源などの現実の問題を考えるものさしとなり、その後の研究展開の強力な方法論となった³⁾。

2. 30年前のオランダに学ぶ

筑波大学へ就職後、化学系の古澤邦夫先生から界面活性剤フリーでラテックス粒子を重合する方法を教えていただいた。その縁で先生が開催していたコロイド界面化学のセミナーにも出席するようになった。古澤先生はタングステン酸ゾルの虹彩色を観察し色の解析から世界に先駆けDLVO (Derjaguin-Landau-Verway-Overbeck) 理論^{4,5)}を実証された方で、Derjaguin先生ともOverbeck先生とも親交を持って



図1 フロクの物理性相関図

おられた。特にOverbeck先生の最初の弟子であるLyklema先生を大変尊敬しておられ、私が農学分野に所属していたことからWageningen農業大学のLyklema先生の研究室(以下コロイド研)へ留学することを強く推奨された。そのチャンスは就職3年後に訪れ、在外研究員若手枠で約1年間滞在する機会を得た。

コロイド研は50人を超す大所帯で、初めはその活気に圧倒された。特に、到着から1か月後にイギリスのBristol大学、スウェーデンのLund大学と合同で開催されたStudent Conferenceでは、山小屋風のロッジに缶詰めになり、1週間毎日延々とPh. D. Studentsの講演と討議が続き、博士課程教育への力の入れ方にカルチャーショックを味わった。コロイド研における研究テーマは、イオンや有機物、界面活性剤の固体表面吸着、水の構造、電気二重層の緩和、コロイドの安定性、高分子吸着の分子形態、濡れやそのダイナミックなどの界面化学の基礎を扱ったものが主であったが、土壌、食品、微生物、紙パルプ、獣医学などの応用と関連したものもあった。前者はLyklema先生がOverbeck先生の弟子であることに由来するテーマであり、後者はコロイド研が農業大学に存在するためのテーマである。と言っても、基礎と応用という明確な区別はなく、基礎現象の理解から応用上の課題に興味に向くような工夫がなされていた。図2はその時描いたイメージに基づいたコロイド界面現象と農学との関係であり、学部学生への講義の導入で使用している。コロイド界面現象は土壌学や水環境、肥培管理や農薬施用⁶⁾、発酵をはじめとする微生物利用、畜産³⁶⁾、食品、生活科学、ヒューマンヘルスケア、林業、林産加工、水産資源、紙パルプ、印刷、塗装、など農学が関わるあらゆる分野に関係する。

今回の特集企画は、「粒子, 流体, コロイド・界面化学に着目することによる農学分野における化学工学の貢献の可能性を考えること」ということだった。筆者が30年前に出会ったコロイド研には、化学工学という用語こそ用いて



Engineering Science in Agriculture, Bio-Resources and Environments on the Basis of Colloid and Interface
Yasuhisa ADACHI (正会員)
1985年 東京大学大学院農学系研究科農業工学専攻博士課程修了 農学博士
現在 筑波大学生命環境系 教授
連絡先: 〒305-8572 茨城県つくば市天王台1-1-1
E-mail adachi.yasuhisa.gu@u.tsukuba.ac.jp

2020年9月25日受理

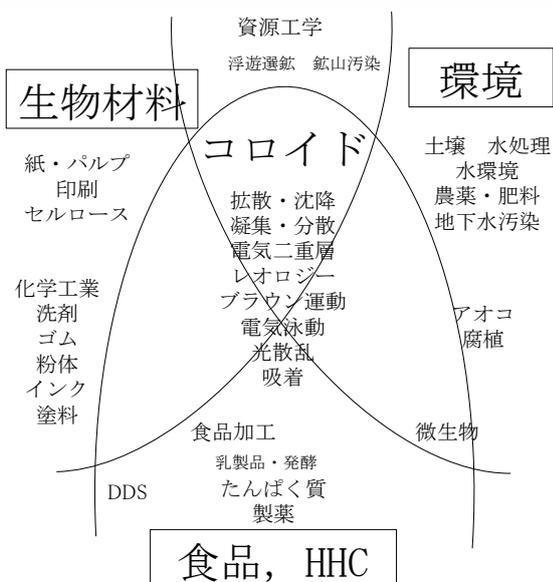


図2 コロイド界面科学に関わる諸元と農学，生物資源科学分野の関係

いないが，既にその目的を実現した研究スタイルが確立されていた。理想的な状況が実現されていた背景にコロイド界面の基礎研究に関する周囲からの理解と協力が不可欠であったと推測される。実際，土壌学や食品物理の分野には，物理化学的色彩の強い教科書を著し，コロイド界面科学に多数の業績を残した Bolt 教授，Walstra 教授が控えており，コロイド研には周囲から強い協力関係が生まれる素地があった。Overbeck 教授は Van't Hoff 研究所の教授であったが，Van't Hoff の若かりし頃のオランダでは 1870 年から 80 年代にかけて，様々な物理化学の法則の建設が盛んにおこなわれた年代がある。そこまで遡ると，化学はまだ植物生理，獣医学，鉱物学などから未分化であり，コロイドは圃場における土壌の水分吸収能力を調査するために農業化学の一環として研究されていた⁷⁾。当初，私はコロイド界面化学と農学的应用は別のルーツを持っていると思っていたが，このような歴史的経緯を遡ると発祥もその後の発展も密接に関係していたと結論づけられる。また，食糧自給率 300% を誇るオランダでは，伝統的に強い農業と強い農学の図式があり，その基礎教育と研究を支えるためにコロイド界面科学の研究集団が発展したと見ることもできる。

日本の農学は，オランダとはまた異なる状況のもと発展を遂げ今日に至る。日本ではオランダのようにコロイド界面科学をプロパーに扱う学科はないが，界面科学は土壌，食品，微生物，林産化学などの分野で必要に応じて研究がおこなわれている。筆者の出身の農業土木は，第 2 次世界大戦後の食糧難を克服するために大きく発展を遂げた時期がある。この頃に前後する形で，アースダム，軟弱地盤の改良工法や農地造成の技術的基盤を裏付ける土の物理学が組織的に発展し，その中に熱力学に基づく方法論が現れた。日本における土を対象にするコロイド界面科学の工学的ルーツの 1 つはそこにあると考えられる。農業以外にもオーストラリアにおける鉱物資源の開発，北欧や北米における林業，林産加工など国の主要産業は，その国のコロイド界面科学の伝統に繋がっている。コロイド界面科学は，基幹産業を支えるエンジニアリングサイエンスの色彩が強

い学問であると結論づけられる。

3. 粒子，流体，コロイド・界面の観点

「粒子，流体，コロイド・界面」について整理してみたい。かなり以前のことであるが，このテーマにおいて日本の化学工学には見事な成果を見出せる。65 年前，本誌 20 巻 9 号に発表された懸濁液の粘度(森-乙竹の式)⁸⁾がそれである。固体粒子を含む懸濁液の粘度(η_s)は，純粋溶媒の粘度(η_0)に比べ増加する。この関係は，粒子の固体体積分率を ϕ として，相対粘度 η_r の増分として

$$\eta_r = \frac{\eta_s}{\eta_0} = 1 + K_1\phi + K_2\phi^2 + \dots \quad (1)$$

と表される。 ϕ に関する 1 次の項は，1 つの固体粒子が流体の中に存在することによって，流動に伴う流体のエネルギー消散を増加させる因子，2 次の項は 2 つの粒子，すなわち流動によって 2 つの固体粒子同士が接近し相互作用することによる因子である。ニュートン流体中に径の均一な剛体球粒子が存在する場合， K_1 及び K_2 の値はそれぞれ，流体力学におけるストークス近似の解析手法を適用して，Einstein, Batchelor らにより 2.5, 6.2 と求められている。Princeton 大学の Russel は，Colloidal Dispersion⁹⁾ にコロイドを対象とした流体力学としてこの部分を解説しているが，「Math of Spheres in Stokes Flow」と書評され，「コロイドを目指す初学者をむしろ遠ざけてしまった」とこぼしていた。しかし，それは生涯を流体力学の発展に尽くした大御所 Bachelor が足かけ 10 年かけた仕事を教科書の 1 章にコンパクトにまとめたものであり，頑張っただけでストークス方程式の展望が得られる。

一方，化学工学の先達である森と乙竹は Robinson の提案した考え方に着目し，懸濁している粒子が使用できる液体の割合を，運動に寄与する自由体積という概念で現象論的に捉えた。自由体積の概念は，実在気体の状態方程式を導いた van der Waals の排除体積を裏から見るような概念に相当する。自由体積の考え方は層流のみならず乱流の解析にも適用でき，固体粒子を含む乱流中の混合長が固体粒子の存在により減少するという概念に辿り着く。これは，筆者の恩師の志村教授の博士論文の核心部に登場する概念でもある¹⁰⁾。近年各地で甚大な被害をもたらしている土石流が予想以上に速く流れ遠くまで達することが指摘されているが，流動のメカニズムを固体粒子の存在による自由体積の減少にあるとして解析できるかもしれない。森-乙竹式のパラメータである粒子間距離や粒子群の実行表面積が，懸濁物の最終沈底容積で表せるとすると，最終的に相対粘度が

$$\eta_r = 1 + \frac{3}{1/\phi - 1/0.52} \quad (2)$$

と導かれる。この式の適合性は非常に広く，実用的な濃厚懸濁液までカバーする。筆者はかつて，ラテックス球を用いて粘度式の適合性を目論んだことがある。しかしラテックス球の場合は表面電荷の影響で，いわゆる電気粘性効果

が生じ粘度が大きく増加する。これにより分散系の粘度の決定における電気二重層の役割は実感したもの、粘度式自体の適合性は検証できなかった。ただ、同じようなことを考える研究者は数多く現れ、材料を工夫し電気粘性効果を排除した実験が実施され、より定量性の高い粘度式も提案された。例えば、分散性の高い微生物ではKrieger式が適用されている¹¹⁾。しかし、繰り返しになるが森-乙竹式の優れている点は、難しい式展開によらず粘度増加の本質を捉えた現象論的導出にあると言える。係数0.52は最終沈底容積が最疎充填構造を反映していることによるが、固体分率がこの値を境に粘度が発散し相転移を生じることを明瞭に表現する。また、式(2)を $\phi < 1$ にてTaylor展開すると $K_1 = 3.0$ 、 $K_2 = 5.8$ が得られ、Einstein、Batchelorが数理解物理学的に導いた解に近い値を示す。係数2.5、6.2からのずれは、実用で対象となる粒子が剛体球に対し凸凹している効果で表面に透水性が生じるため実質的に流体力学的半径が増加し、また透水球では滑りのために流体力学的相互作用が減少していると考えられることもできる。表面滑りのある粒子のモデルとして数理解物理学的に検討してみる価値があるかもしれない。

コロイド粒子の凝集は物性論的な見方をすると、一種の相分離である。また、分離は化学工学の最も基本となる単位操作である。丹保と渡辺¹²⁾は凝集の結果形成されるフロック1個の沈降速度に着目し、凝集沈殿池の設計論を展開した。また、その過程でフロックの密度が、フロックの成長につれ、代表的長さスケールであるフロック径に対しべき乗の関係で減少することを明らかにした。この結果はフロックの幾何学的構造が自己相似なフラクタルであることを意味するが、Mandelbrot¹³⁾に先駆け、1960年代にその事実を明示していることは注目値する。丹保らの一連の研究はその後の日本の衛生工学の1つの礎となった。一方、フロックの大きさは流れ場のせん断速度、伸長速度に応じて変化し、フラクタル構造を反映する。この関係は土井ら¹⁴⁾及び東谷ら¹⁵⁾によって数値解析的に扱われた。両者の取り扱いにはフロックの透水性において大きく異なる仮定をしているにもかかわらず、得られた結果に大きな差は生じていない。小林ら¹⁶⁾は同じ関係をフロックを構成するクラスター間の接点数に着目して説明したが、更にその結果を上記の森-乙竹の粘度式に組み込むことによって、凝集性のコロイド懸濁液の非ニュートン性¹⁷⁾や降伏値¹⁸⁾を説明づけることにも成功した。

コロイド界面科学の金字塔は、コロイド分散系の安定性を予測したDLVO理論と言って異論はないだろう¹⁹⁾。DLVO理論ではコロイド粒子の接近はブラウン運動によると仮定されている。DLVO理論を流れ場中のコロイド粒子へ拡張した計算が、Batchelorらの流体力学的相互作用を組み込んだ軌道理論に基づいて、1970年代後半にvan de VenとMason²⁰⁾及びZeichnerとSchowalter²¹⁾によって発表された。日本で言うと前者は林産化学、後者は化学工学に属する研究者による貢献である。一方、東谷ら²²⁾はコロモゴロフの局所等方性乱流の仮説に基づいて乱流中におけるコロイド粒子の衝突にも同様の効果があることを指摘し、ラテックス粒子を用いた実験により実証した。このことは、

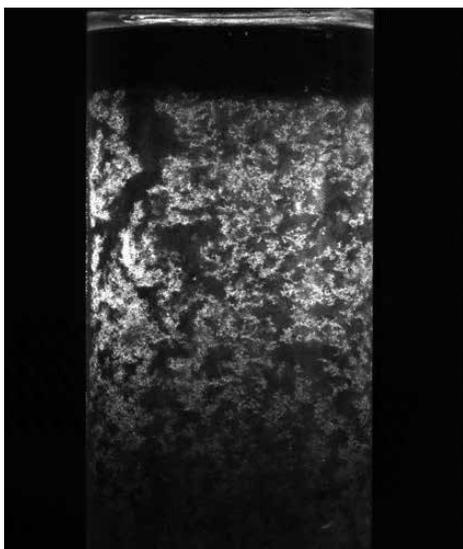
凝集速度を測定することによって不確定な乱流に関する情報を得ることを意味しており、乱流現象の理解としても非常に重要な成果である。この乱流中の凝集速度に関する結果を用いるとコロイドを混合させる際の攪拌槽内の乱流がコロイドの凝集過程の観点から基準化できる。我々はこの原理を使って簡単な攪拌装置を製作し²³⁾、コロイド粒子の凝集剤として使用される高分子(中性高分子及び高分子電解質)について検討をおこない、溶液の中に浮遊する高分子が溶存状態から粒子表面へ吸着していく過程や吸着に伴う緩和のタイムスケール²⁴⁾、更に複数種の高分子や高分子マイクロゲルが関与する場合の凝集において競争的な阻害効果や促進効果の抽出にも成功した(図3)²⁵⁾。今後、更に高分子が関与する系で、形成されるフロックの物性に高分子の吸着のダイナミクスとそれに伴う凝集体(フロック)内のクラスター間再配列がどのように影響してくるかを定量的に関連付けることが重要である。

当初、私は流れがコロイドの凝集に関与する外的影響因子であると認識していたが、やや濃厚な系(Semi-dilute Regime)において、凝集が流れを誘発する場合もあり、コロイドの凝集とフロック回りの流れがフィードフォワードな関係で乱流を引き起こしていることに気がついた。急速凝集にあるコロイド懸濁液を適当な濃度にしてメスシリンダー内に静置すると、凝集体の沈降が開始されるが、沈降し始めたフロックは別のフロックと衝突し成長し、大きくなるとまた沈降速度が増加し、更に次々と衝突が加速される現象を観察できる。この時、メスシリンダー内の流れは大きく乱れる。するとますますフロック同士は衝突しやすくなり、乱れが次々と加速する(図4)²⁶⁾。

以上、コロイド粒子の凝集に関与する問題を中心に、粒子、流体、コロイド・界面の観点を筆者の経験から整理した。Schowalter²⁷⁾も化学工学の展開について、流体とコロイド界面科学、高分子科学の方向性を挙げており、コロイドを扱うのは理学部の化学教室より工学部の化学工学科の方が適していると主張している。エンジニアリングサイエンスの切り口については同感だが、コロイドに関与する流れとしては層流だけではなく、より遍在性の高い乱流²⁸⁾も含めていく方が合理的であり学術的生産性も高いだろう。



図3 *Langmuir*誌の表紙に採用された、高分子電解質及び高分子マイクロゲルの添加によるコロイドの凝集過程²⁵⁾

図4 沈降乱流のスナップショット²⁶⁾

4. 生物資源環境工学の課題とニーズ

将来に向けた展開を考えるためには農学分野を幅広く俯瞰することが必要になる。数年前になるがそのヒントとなるシンポジウム「情報科学、数学・物理学の視点を取り入れた分野横断型農学」が学術会議農学委員会・食料科学委員会の主催で開催された²⁹⁾。シンポジウムでは冒頭、「農学分野ではバイオテクノロジーの進展に伴い、生物学、化学的な視点に基づく分子生物学的アプローチが強力な手法として定着しつつある。しかし、今後の発展には、その成果を更に原理的な所まで掘り下げ、また各分野を横断して複雑な現象論をひもとくような物理学的思考方法が不可欠」と指摘された。物理的思考法は、機械的単位操作に源流を發しシステムを考察する化学工学的方法にも共通すると考えられる。日本の農学を俯瞰し、本特集で対象とする流体やコロイドにおける物理学的貢献を見た場合、古くは蚕糸試験場における蚕の絹糸形成理論³⁰⁾、農業気象学における穂波現象³¹⁾（大気乱流構造と葉面境界層における物質交換（光合成における風の役割））、最近ではセルロースの高度な利用³²⁾などが思いつく。農学の内部ではこれまで具体的にこれらを俯瞰し分野間を横断的に繋いでいこうという考え方は希薄である。しかし、本稿で展開した「粒子、流体、コロイド・界面」の観点で括ってみると、相互の関連性を見出すことができる。その根源的な理由は動物も植物も生命は環境の中で分子進化してきたものだからであろう。

技術としては、作物の生産現場におけるGIS、AI、IoT、ドローンを活用したスマート農業、精密農業、植物工場などではオーミクス計測、マイクロ流体制御、膜、各種ロボットなど華々しい側面も見られる^{33, 34)}。食品や林産物の加工や微生物利用はますます高度化し、関連する物性論もソフトマター物理などと連動しながら急速に進歩している。一方、環境面では、温暖化に伴う気候変動に由来する災害が多発し、同時に様々な物質循環に大きな変化が生じている。身近な問題としても陸上の植生、海洋の漁業資源の分布の変化が顕在化している。環境汚染は、従来の問

題に加え、マイクロプラスチックや抗生物質などによる生態系構造の質的变化への懸念などが列挙されている。これらの問題は分野、国境、世代を超えた課題と言える。移動現象を司るコロイド界面化学に基づくモデル粒子を用いたアプローチはこれまでも増して有効である³⁵⁾。

以上のように、コロイドを対象とする農学分野には、研究課題、ミッションとも様々な問題が山積される。それらに対処するためには何と言っても大学院の充実が不可欠である。しかしながら、少子高齢化により大学院に必要な人員を確保することは至難の業と言わざるを得ない。この問題に対処して行く1つの切り札は、積極的に留学生を受け入れ、国際共同研究などを推進する方向で大学院運営の充実を図ることであろう。我々の研究室も大学院生の8割以上が中国、東南アジアからの博士号取得を希望している留学生である。大学院修了後、母国に戻りアカデミックなポストに就いた場合は、継続的な共同研究の実施や、次の人材発掘にも貢献大である。僅か数年の間に、我々の周りにはアジア、中国地域のネットワークが着々と形成され、今回のコロナ禍においても、時差のないアジア、中国地域においては、これまで築かれた信頼関係に基づいてテレワークで着実に仕事が進められている。人材育成におけるこのようなやり方は、戦略的に取り組むことによって必ず大きなメリットが生まれると考えられる。筑波大学では、農学分野の工学という意味の「生物資源工学」の名称で学位取得ができるようにしたが、その希望者は全留学生の8割以上と高いニーズがある。こうした現状から、化学工学の方々と、本特集のコロイド界面をキーワードに共同研究を進めることは、大きな発展の潜在性があり、将来に向け希望が持てるやり方と考えられる。尚、紹介した研究の一部はJSPS科研費16H06382によるものである。

参考文献

- 1) 足立泰久：東京大学博士論文(1988)
- 2) Matsumoto, K. and A. Suganuma : *Chem. Eng. Sci.*, **32**, 445-447 (1977)
- 3) 足立泰久, 岩田進午(編)：土のコロイド現象, 学会出版センター (2003)
- 4) Verwey, E. J. W. and J. Th. G. Overbeek : *Theory of the stability of lyophobic colloids*, Elsevier (1948)
- 5) Derjaguin, B and L. Landau : *Acta Physicochim URSS*, **14**, 633-662 (1941)
- 6) 本特集 幸内淳一
- 7) 足立泰久：土壌の物理性, **144**, 3-7 (2020)
- 8) 森芳郎, 乙竹直：化学工学, **20**, 488-494 (1955)
- 9) Russel, W. B. et al. : *Colloidal Dispersion*, Cambridge Univ. Press (1989)
- 10) 志村博康：山形大学紀要(農学), **4**(4), 405-461 (1961)
- 11) 本特集 山本剛宏
- 12) 丹保憲仁, 渡辺義公：水道協会雑誌, **397**, 2-10 (1967)
- 13) Mandelbrot, B. B. : *Fractals: Form, Chance, and Dimension*, Freeman (1977)
- 14) Doi, M. et al. : *J. Chem. Phys.*, **90**, 5271-5279 (1989)
- 15) Higashitani, K. et al. : *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 2927-2938 (2001)
- 16) Kobayashi, M. et al. : *Langmuir*, **15**, 4351-4356 (1999)
- 17) Kobayashi, M. et al. : *Nihon Reoraji Gakkaishi*, **28**, 143-144 (2000)
- 18) Kobayashi, M. et al. : *Ann. J. Hydraulic Eng.*, **46**, 637-640 (2002)
- 19) 本特集 小林幹佳
- 20) Van de Ven, T. G. M. and S. G. Mason : *Colloid Polym. Sci.*, **255**, 794-804 (1977)
- 21) Zeichner, G. R. and W. R. Schowalter : *Colloid Interface Sci.*, **71**, 237-253 (1979)
- 22) Higashitani, K. et al. : *J. Chem. Eng. Jpn.*, **16**, 299-304 (1983)
- 23) Adachi, Y. et al. : *J. Colloid Interface Sci.*, **167**, 346-351 (1994)
- 24) Feng, L. et al. : *Adv. Colloid Interface Sci.*, **226**, 101-114 (2015)
- 25) Ilyasov, L. O. et al. : *Langmuir*, **36**, 8375-8383 (2020)
- 26) Adachi, Y. et al. : *Kona*, **37**, 145-165 (2020)
- 27) Schowalter, W. R. : *Annu. Rev. Fluid Mech.*, **245**-261 (1984)
- 28) 日野幹雄：乱流の科学, 朝倉書店 (2020)
- 29) 大政謙治ら：学術の動向, **2**, 35-94 (2016)
- 30) 平塚英吉：蚕糸報, **1**, 181 (1916) 本特集 亀田恒徳
- 31) 井上栄一：農業気象, **11**, 18-22 (1955)
- 32) 磯貝明：セルロースの材料科学, 東京大学出版 (2001)
- 33) 本特集 濱本芳徳
- 34) 本特集 川勝孝博ら
- 35) Alimi, O. S. et al. : *Env. Sci. Tech.*, **52**, 1704-1724 (2018)
- 36) 本特集 南公隆