

(74) テトラクロロエチレンの長期間汚染土壌からの脱離挙動解析方法

Analytical Equation for Desorption Rate from Long Term Tetrachloroethylene Polluted Soils

小林剛*, 山岸芳樹**, 亀屋隆志*, 浦野紘平***

Takeshi KOBAYASHI, Yoshiki YAMAGISHI, Takashi KAMEYA, Kohei URANO

ABSTRACT; A practical desorption rate equation for unsaturated soils polluted by volatile chlorinated organic compounds (VCOCs) for a long term was developed for the effective operation of soil vapor extraction systems. The adsorbed amount of VCOCs in long term polluted soil was determined by a new extraction method. For complete extraction, ethanol extraction for 2 days at 50°C had to be repeated twice. The desorption rate of VCOCs from soil organic substances was fast, although the desorption rate from soil minerals was slow and a part of VCOCs in soil minerals remained longly. Therefore, it was suggested that desorption rate from soil minerals was limited by internal-diffusion in the soil particles. A desorption rate equation for VCOCs from contaminated soils was developed by considering the desorption from both soil organic matter and soil minerals and the evaporation from soil water. For a sand and a black soil whose characteristics were greatly different, the desorption behavior of Tetrachloroethylene (PCE) could be expressed using the proposed desorption rate equation with the same rate parameters.

KEYWORDS; Desorption, Tetrachloroethylene, Soil pollution, Soil vapor extraction

1. はじめに

テトラクロロエチレン (以下、PCE と記す) やトリクロロエチレンなどの揮発性有機塩素化合物 (VCOCs) による土壌汚染が問題となっている。これらの有力な浄化方法として、現在では土壌ガス吸引法 (真空抽出法ともいわれている) が多く用いられているが、土壌中での VCOCs に関する十分な物質移動解析が行われていないため、経験的な運転がなされており、土壌の異なる場合や運転条件を変えた場合の浄化効果が不明確である。また実際に稼働中の現場では、吸引ガス濃度が急速に低下し、長期間吸引し続けてもランニングコストに見合うだけの浄化効果が得られなくなる場合があること、および浄化の進行状況の把握や終了の判定ができないといった課題がある。これらの課題を解決して、汚染土壌を効率的に浄化するための最適な運転条件を設定するためには、土壌からの VCOCs の脱離メカニズムを明らかにして、脱離挙動を予測できるようにすることが不可欠である。

間隙に空気が存在する不飽和帯土壌への VCOCs の吸着・脱着について、土壌への気相からの VCOCs の吸着平衡は、Henry 型の吸着等温式で表すことができ、その平衡定数は有機炭素含有率で推算できることが報告¹⁾されており、有機炭素含有率が小さく吸着性の低い土壌では、土壌水分へ分配される量が無視できないという報告²⁾もなされている。また、著者らは VCOCs の比較的短期間での平衡吸着量を、VCOCs の特性値である Pow (オクタノール-水分配係数) および土壌の特性値である含水率や有機炭素含有率から

* 横浜国立大学大学院工学研究院 (Faculty of Engineering, Yokohama National University)

** 横浜国立大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Yokohama National University)

*** 横浜国立大学大学院環境情報研究院 (Graduate School of Environment and Information Sciences, Yokohama National University)

求める推算式を提案³⁾している。

これに対して、VCOCs の汚染土壌からの脱離については十分な知見が無く、脱離がほとんど認められなくなっても初期吸着量の約 10%が残存するなど、土壌から非常に脱離されにくいという報告⁴⁾⁵⁾や、土壌粒径が大きくなるほど脱離速度が小さくなり、汚染されていた期間や汚染濃度が大きいほど吸着している VCOCs の内、脱離しにくい吸着量の割合が大きくなるとの報告⁶⁾もある。これらについて、土壌粒子の粒径分布や細孔分布を用いて土壌からの脱離速度を数式化する試み⁷⁾⁸⁾も行われているが、非現実的な仮定や現実的に設定困難な数値計算パラメーターが多く、実際の様々な土壌に適用することが困難である。このため、VCOCs の汚染土壌からの脱離については、現場での浄化対策が試行錯誤的に行われている。

そこで、本論文では、テトラクロロエチレンを例に、揮発性有機塩素化合物によって長期間汚染された不飽和土壌からの脱離ガスを長期にわたって測定・解析することにより、脱離メカニズムを明らかにし、土壌中含有量の長期的な経時変化などを予測できる脱離挙動解析式を構築することとした。

2. 実験

2. 1 供試土壌

土壌試料は、平塚市および横浜市から採取した砂質土 A および黒ぼく土 A を、2mm メッシュのふるいにかけて通過したものを用いた。採取した土壌の特性値として、含水率、真密度、有機炭素含有率、比表面積、有効径、均等係数を表 1 に、粒径分布を図 1 に示した。二つの土壌は、有機炭素含有率や粒径分布など、その特性値が大きく異なり、その VCOCs の脱離性も大きく異なることが想定される。

なお、含有量測定方法を検討するための模擬長期汚染土壌試料には、密封されたポリタンク内で 1 年以上 PCE で汚染させた砂質土 A および黒ぼく土 A を用いた。

2. 2 長期間汚染土壌中の含有量測定方法

長期間汚染された土壌を用いて脱離実験を行うためには、長期間汚染された土壌の土壌中含有量を正しく測定する必要がある。そのため、これまで提案されている土壌中含有量測定方法⁹⁾によって、土壌から十分に抽出できているかどうかを確かめるとともに、脱離実験に用いる特徴の大きく異なる砂質土 A および黒ぼく土 A を用いて、吸着している VCOCs のほぼ全量を確実に抽出できる十分な抽出条件を検討した。

従来法では、まず土壌試料約 3 g-wet をエタノール 10 mL の入った 50 mL ねじ口遠沈管に入れ、縦振とう 200 回/min で 20min 混合した後、室温で 2 d 静置する。ただし、土壌とエタノールとの接触を良くするために、1 d 後に 1 度、手で振とうしてかき混ぜる。次に、水 20 mL と n-ヘキサン 10 mL を添加し、手で激しく振とうした後、遠心分離を行い、n-ヘキサン層を採取して ECD-GC で定量することとされている。

これに対して長期間汚染された土壌では、VCOCs が土壌粒子の内部まで浸入するため、室温での 1 回の抽出では全量抽出できないことが想定される。そのため、高温の恒温槽内で抽出するとともに従来法で 1 回

表 1 本研究で用いた土壌試料の特性値

土壌試料		砂質土 A	黒ぼく土 A
採取地		平塚市	横浜市
含水率 a	[%]	7.3	40
真密度 ρ_{ds}	[kg/L]	2.5	2.0
有機炭素含有率 α	[kg-C/kg-dry soil]	0.0022	0.078
比表面積 S	[m ² /g-dry soil]	15	51
有効径 D_{10}	[μ m]	26	4.2
均等係数 D_{60}/D_{10}	[-]	8.2	9.7

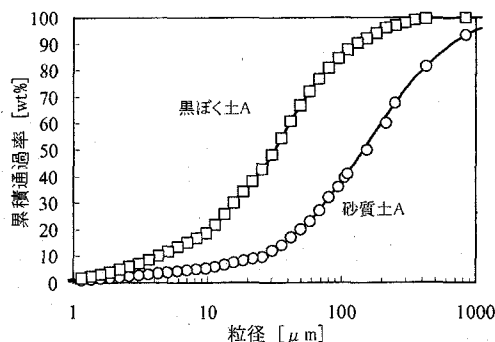


図 1 本研究で用いた土壌試料の粒径分布

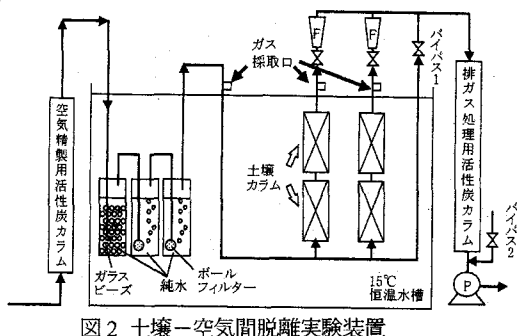


表2 PCE の脱離実験の条件

土壌試料		砂質土	黒ぼく土
		A	A
初期土壌中含有量	C_{ST0} [mg/kg-dry soil]	2.7	22
カラム断面積	A [cm ²]	1.4	1.4
充填高さ	z [cm]	9.0	9.0
充填土壌重量	W_{ds} [kg-dry soil]	13.7	9.3
充填密度	ρ_b [kg-dry soil/m ³]	1000	500
充填空隙率	ϵ_b [-]	0.52	0.51

抽出後にエタノール-水層を捨て、容器およびふたをエタノールで洗浄した後、同様の操作で再び抽出を繰り返し、この時の抽出温度および抽出回数が抽出量や抽出率に及ぼす影響を見た。

2. 3 長期間汚染土壌からの脱離実験

実験に用いた土壌-空気間脱離実験装置を図2に示した。汚染土壌カラムは、清浄な土壌試料を土壌の種類ごとに2本のガラスカラムに約5g(充填高さ約5cm)ずつ詰めてつなぎ、ガステック社製標準ガス発生装置で約1000mg/m³に調製したPCEガスを50d以上連続通気し吸着させて調製した。

脱離時は、汚染土壌カラムを速やかに図2の装置に接続し、清浄な空気を連続通気して、カラム出口のPCE脱離ガス濃度をECD検出器付きのガスクロマトグラフ(GC:島津製作所製GC-14A、カラム:島津製作所製CBP-5, 0.2mmφ×25m)で分離・定量した。分析条件は、カラム温度が60℃、注入口および検出器温度が200℃および250℃、キャリアガスがN₂を1.0mL/min、スプリット比が1:50とした。約50日間通気した後、土壌を速やかに遠沈管に採取して、PCE含有量を先に検討した方法により正確に求めた。通気ガス流量と脱離ガス濃度とから、PCE脱離量を求め、脱離終了時の土壌中含有量に足し合わせることで、土壌中含有量の経時変化を求めた。脱離実験条件は表2に示した。

なお、実験中の土壌の含水率の変化を防ぐため、水槽内に入れた3段の加湿器により通気ガスの温度を15℃、湿度を98%以上に調製した。

3. 結果および考察

3. 1 長期間汚染土壌の土壌中含有量の測定方法

はじめに長期汚染土壌中のPCE残存量を正しく測定するための抽出条件を検討した。各土壌での抽出温度および抽出回数を変えた場合の累積抽出量の変化を図3に示した。抽出温度が25℃の場合と50℃の場合とを比較すると、50℃の方が早く抽出されることが分かる。これは、土壌粒子内でのPCEの拡散速度が大きくなることおよび抽出溶剤であるエタノールへのPCE溶解度が高くなるためと考えられる。また、1回抽出での抽出率を比較すると、黒ぼく土Aと比べて砂質土Aは抽出されにくいことが分かった。黒ぼく土では、PCEの大部分が土壌有機物に吸着しており比較的抽出されやすいこと、土壌無機鉱物の粒径も砂質土に比べて小さく土壌粒子内部から抽出されやすいことが理由として考えられる。

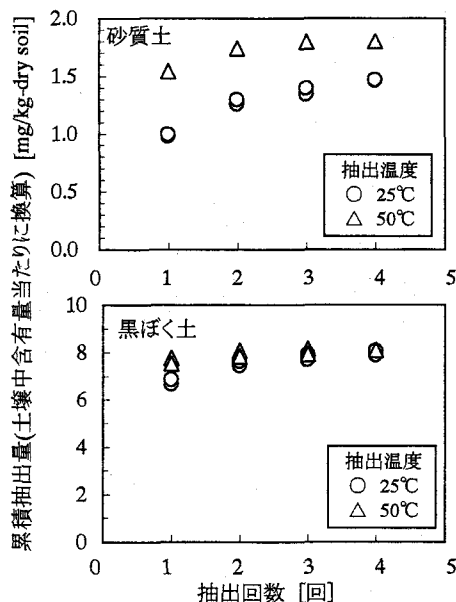


図3 各土壌での抽出温度と抽出回数による累積抽出量の変化

なお、抽出温度 70℃でも同様に実験したが、複数のサンプルで測定値が 50℃の時と比べて小さくなる方向に大きくばらつき、正しく定量できなかった。これは、エタノール（沸点 78℃）が温められて、遠沈管内の内圧が高まり、エタノールとともに PCE がロスしたためと考えられた。

また、抽出温度を 25℃から 50℃に変えても 1 回の抽出では十分に脱離できないことが分かった。累積抽出量の変化からほぼ完全に抽出されていると考えられた 50℃で 4 回抽出の場合の抽出量に対して、50℃で 2 回抽出の場合は、砂質土で 95%、黒ぼく土で 97%が抽出され、2 回抽出をすれば十分に抽出できることがわかった。なお、従来法である室温での 1 回抽出は、砂質土および黒ぼく土で約 70~83%しか抽出できず、特に長期間汚染された土壤に吸着している脱離にくい細孔内部の PCE 残存量を正しく把握して解析するためには不十分な方法であることが確認できた。これらの結果から、本研究では、長期間汚染された土壤の土壤中含有量を測定するためには、50℃で 2 回抽出することとした。

3. 2 各土壤からの脱離実験結果

各汚染土壤カラムからの PCE 脱離ガス濃度の経時変化を図 4 に示した。また、実験終了時の土壤中含有量を脱離ガス濃度と流量、通気時間から計算された脱離 PCE 量を足し合わせて求めた土壤中含有量の経時変化を図 5 に示した。

時間が経つにつれて、通気流量に対する脱離量が著しく低下する様子が観察された。すなわち、長期汚染土壤は浄化を行うほど、浄化効率が低下することが明らかになり、この原因を究明して浄化方法の最適化を行う必要があることが示された。そこで、特性値の大きく異なる砂質土 A と黒ぼく土 A について、実験結果を比較すると、砂質土 A と比べて黒ぼく土 A からの脱離速度が速いことが分かった。特に黒ぼく土は、有機炭素含有率が高く、既報³⁾の推算式から吸着量の 7 割近くが土壤有機物に吸着しており、これが脱離初期の大きな土壤中含有量の変化として現れた分であると考えられた。また、

土壤有機物の含有量が少なく、粒径の大きな土壤無機鉱物が多い砂質土 A では、土壤中 PCE 含有量の変化が、特に脱離の初期に黒ぼく土 A と比べて小さく、脱離速度が遅いことが分かった。以上から、無機鉱物へ吸着した分の脱離は、土壤有機物へ吸着した分の脱離と比べて時間がかかることが分かった。なお、約 50d 経過しても、初期土壤中 PCE 含有量に対して黒ぼく土 A では約 20 分の 1、砂質土 A では約 1/5 が残存しており、数十日経った後にもこのように脱離に時間がかかるのは、土壤無機鉱物の結晶層間や細孔深部に入った PCE が粒子内を拡散して出てくるのに時間がかかるためと考えられた。

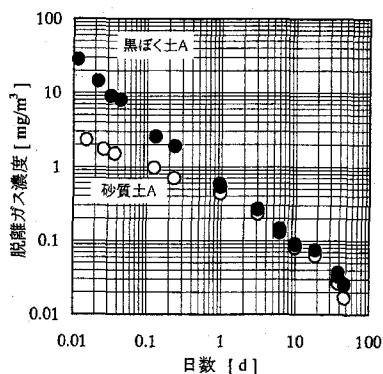


図 4 PCE 脱離時の脱離ガス濃度の経時変化

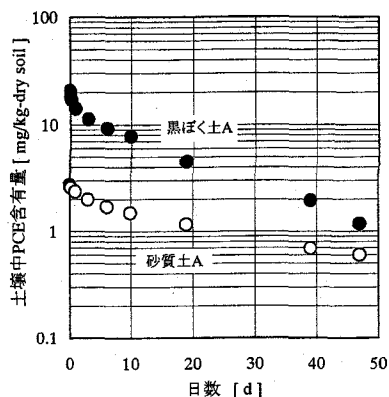


図 5 PCE 脱離時の土壤中含有量の経時変化

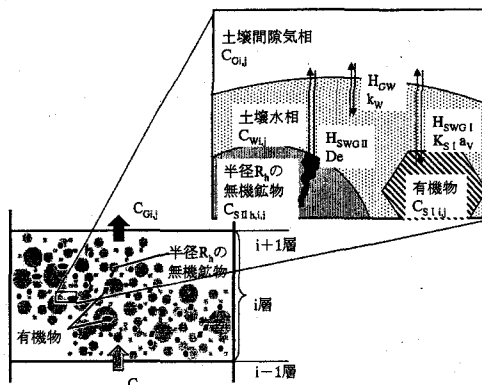


図 6 脱離挙動予測モデルの概念図

3. 3 脱離挙動解析式の検討

以上の実験結果から、土壌からの脱離は有機物への吸着分の脱離と無機鉱物への吸着分の脱離とに分けて考える必要があることが明らかになった。そこで、それらを考慮した脱離挙動解析式を以下のように考え、図6に脱離挙動予測モデルの概念図を示した。汚染土壌カラムを多段均一層として、濃度が均一と見なせるよう十分薄い段に切り、脱離は各段での物質移動の基礎式に従って土壌中含有量と気相濃度に平衡な土壌中含有量との差に比例した速度で起こると考えた。なお、土壌は湿潤状態であるため、土壌有機物および土壌無機鉱物の表面は常に水で濡れており、このとき VCOCs は土壌間隙水中へ溶解した後に土壌有機物および土壌無機鉱物のそれぞれに吸着していると仮定できた。また、土壌間隙水からの揮発速度は、数十日以上かかる土壌無機鉱物からの脱離に比べて十分早いため、常に気液平衡が成り立つと仮定して計算することとした。

図6で第*i*層の土壌固相濃度の土壌有機物への吸着分の変化および土壌固相濃度の粒径区分*h*の土壌無機鉱物細孔内からの脱離分の変化は、(1)式および(2)式で表される。

$$\rho_b V_S \frac{dC_{SIi}}{dt} = -V_S K_{SI} a_{VR} (C_{SIi} - C_{SIi}^*) \cdots (1) \quad \rho_b V_S \frac{dC_{SIIh,i}}{dt} = -V_S K_{SII} a_{VR} (C_{SIIh,i} - C_{SIIh,i}^*) \cdots (2)$$

ここで、 ρ_b は充填密度[kg-dry soil/m³]、 V_S は土壌一層の充填体積[m³]、 a_{VR} は充填層単位容積あたりの粒子外表面積[m²/m³]、 C_{SIi} および $C_{SIIh,i}$ は*i*層での土壌有機物への吸着量および土壌無機鉱物への吸着量[mg/kg-dry soil]、 K_{SI} および K_{SII} は土壌有機物および土壌無機鉱物への固体側総括物質移動係数[kg-dry soil/m²·h]を表す。また C_{SIi}^* および $C_{SIIh,i}^*$ は、通気するガス濃度と平衡な土壌有機物および土壌無機鉱物への吸着量を表す。

土壌への吸着平衡は Henry 型の吸着等温式で表せる¹⁾³⁾として、土壌気相濃度 C_{Gi} に平衡な土壌固相濃度 C_{SIi}^* および $C_{SIIh,i}^*$ は(3)式および(4)式で表せる。

$$C_{SIi}^* = H_{SWG I} C_{Gi} \cdots (3) \quad C_{SIIh,i}^* = H_{SWG II} C_{Gi} \cdots (4)$$

ここで、 $H_{SWG I}$ および $H_{SWG II}$ は土壌有機物への吸着平衡定数および土壌無機鉱物への吸着平衡定数[m³/kg-dry soil]を表す。また、土壌無機鉱物細孔内からの脱離は粒内拡散律速と考えられ、固体側物質移動係数 k_{SII} [kg-dry soil/m²·h]を用いて(5)式で近似できる。なお、 $k_{SII} a_{VR}$ は、Glueckauf らの提案する(6)式¹⁰⁾から求めた。

$$K_{SII} a_{VR} = k_{SII} a_{VR} \cdots (5) \quad k_{SII} a_{VR} = \frac{15 De \rho_b}{R_h^2} \cdots (6)$$

ここで、 De は粒内拡散係数[m²/h]、 R_h は粒径区分*h*の土壌の粒子半径[m]を表す。また、(1)式および(2)式は、(3)、(4)、(5)、(6)式を代入すると、(7)式および(8)式で表せる。さらに、(7)式および(8)式を微小時間 Δt として差分型として、時間区分*j*の $C_{SIi,j}$ および $C_{SIIh,i,j}$ について整理すると(9)式および(10)式のようになり、(9)式と(10)式とを用いて、土壌固相濃度 C_{SIi} の変化は(11)式で求められる。

$$\rho_b V_S \frac{dC_{SIi}}{dt} = -V_S K_{SI} a_{VR} (C_{SIi} - H_{SWG I} C_{Gi}) \cdots (7)$$

$$\rho_b V_S \frac{dC_{SIIh,i}}{dt} = -V_S \frac{15 De \rho_b}{R_h^2} (C_{SIIh,i} - H_{SWG II} C_{Gi}) \cdots (8)$$

$$C_{SIi,j} = \left(1 - \frac{K_{SI} a_{VR}}{\rho_b} \Delta t \right) C_{SIi,j-1} + \frac{K_{SI} a_{VR} H_{SWG I}}{\rho_b} \Delta t C_{Gi,j-1} \cdots (9)$$

$$C_{SIIh,i,j} = \left(1 - \frac{15 De}{R_h^2} \Delta t \right) C_{SIIh,i,j-1} + \frac{15 De H_{SWG II}}{R_h^2} \Delta t C_{Gi,j-1} \cdots (10)$$

$$C_{Si,j} = C_{SIi,j} + \sum_{h=1}^{10} C_{SIIh,i,j} m_h + \frac{a}{(100-a)} \frac{C_{Gi,j}}{H_{GW}} \cdots (11)$$

ここで、 m_h は粒径区分*h*の土壌粒子の重量比[-]、 a は含水率[%]、 H_{GW} はヘンリー一定数[-]を表す。また、(11)式の第一項および第二項は土壌有機物および各粒径の土壌無機鉱物への吸着分、第三項は土壌間隙水へ

の溶解分を表す。粒径区分は 10 区分以上に細かく区切っても計算結果がほとんど変化しなかったことから、 $1\mu\text{m}\sim 2\text{mm}$ の分布を等比となるように 10 粒径区分に区切って計算した。

また、第 i 層における土壌気相の存在量変化は(12)式で表される。ここで、第一項および第二項は、上段からの流入および下段への流出を表し、第三項および第四項は上段からの拡散および下段への拡散を表す。また、第五項および第六項は土壌有機物および土壌無機鉱物からの脱離を表す。これを微小時間 Δt として差分型にすると(13)式ようになる。

$$\varepsilon_b V_S \frac{dC_{Gi}}{dt} = \underbrace{uAC_{Gi-1}}_{\text{上層からの流入}} - \underbrace{uAC_{Gi}}_{\text{下層への流出}} + \underbrace{\frac{D_G}{\Delta z} A(C_{Gi-1} - C_{Gi})}_{\text{上層からの拡散}} - \underbrace{\frac{D_G}{\Delta z} A(C_{Gi} - C_{Gi+1})}_{\text{下層への拡散}} \quad \dots (12)$$

$$+ V_S K_{S1} a_{VR} (C_{S1i} - H_{SWG1} C_{Gi}) + \sum_{h=1}^{20} V_S \frac{15 De \rho_b}{R_h^2} (C_{S\text{II}h,i} - H_{SWG\text{II}} C_{Gi}) m_h \quad \dots (12)$$

土壌有機物への吸着・脱離 土壌無機鉱物への吸着・脱離

$$C_{Gi,j} = \frac{\frac{\varepsilon_b \Delta z}{\Delta t} C_{Gi,j-1} + \left(u + \frac{D_G}{\Delta z} \right) C_{Gi-1,j} + \frac{D_G}{\Delta z} C_{Gi+1,j-1}}{\frac{\varepsilon_b \Delta z}{\Delta t} + u + \frac{2D_G}{\Delta z}} + \frac{K_{S1} a_{VR} \Delta z (C_{S1i,j-1} - H_{SWG1} C_{Gi,j-1}) + \sum_{h=1}^{20} \frac{15 De \rho_b \Delta z}{R_h^2} (C_{S\text{II}h,i,j-1} - H_{SWG\text{II}} C_{Gi,j-1}) m_h}{\frac{\varepsilon_b \Delta z}{\Delta t} + u + \frac{2D_G}{\Delta z}} \quad \dots (13)$$

(9)(10)(11)(13)式を用いて黒ぼく土 A および砂質土 A での PCE 脱離時の土壌中含有量変化の計算線と実測値との比較を図7および図8に示した。ここで、土壌有機物への吸着平衡定数 H_{SWG1} は既報^{3) 11)}での有機炭素含有率からの推算式を用いて決定した。 $H_{SWG\text{II}}$ は長期間吸着させたときの吸着量を平衡と見なして、そこから土壌有機物への吸着分、水への溶解分を差し引いて決定した。また、 m_h は実測値を用い、別の実験より求めた実測値 ($D_G=0.14\text{m}^2/\text{d}$) を用いたが、 $1/10\sim 10$ 倍の値を用いて計算しても計算結果には大きな影響はないことが確かめられた。

なお図7の計算線は $K_{S1} a_v$ を変化させてフィッティングしたもの、図8の計算線は De を変化させてフィッティングしたものである。これらの結果より、砂質土 A と黒ぼく土 A のいずれも、土壌有機物からの脱離を表す $K_{S1} a_v$ 値を $40\text{ kg-drysoil}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 、土壌無機鉱物からの脱離速度を表す De 値を $3.0 \times 10^{-11}\text{ m}^2/\text{d}$ とすると実測値をよく表せることが確かめられた。より多くの土壌での検証が必要ではあるが、有機炭素含有率や粒径分布の異なる様々な土壌について、これらの脱離速

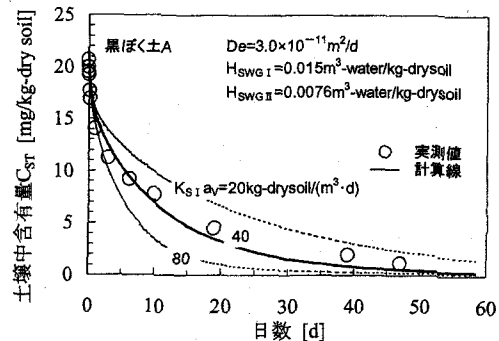


図7 黒ぼく土 A での PCE 脱離時の土壌中含有量変化の計算線と実測値

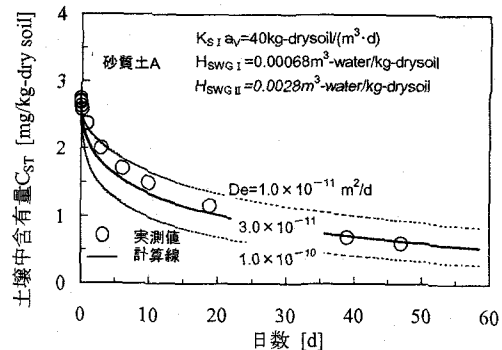


図8 砂質土 A での PCE 脱離時の土壌中含有量変化の計算線と実測値

度パラメータの値に大きな差がない可能性が示唆された。したがって、本解析式を用いることにより、土壌ガス吸引法の脱離時における各土壌への残存吸着量の経時変化を予測できることがわかり、土壌有機物からの脱離と各粒径の土壌無機鉱物からの脱離とを仮定した脱離挙動解析式の妥当性が確かめられた。

4. まとめ

土壌ガス吸引法などの効率的な運転方法の検討に役立てるため、長期間汚染された特徴の大きく異なる黒ぼく土および砂質土からのテトラクロロエチレン (PCE) の脱離挙動を測定し、以下のような知見を得た。

まず、長期間汚染された土壌では、VCOCs 含有量を測定する際に、エタノールを加温して、50℃で2d抽出を2回行うことにより、ほぼ正確に測定できることを確認した。

次に長期間汚染された土壌のカラム脱離実験を行い、土壌有機物からの脱離速度は速いが、土壌無機鉱物からの脱離速度は非常に遅いことを明らかにした。土壌無機鉱物からの脱離は粒内拡散律速となっていることが示唆された。

さらに、土壌有機物への吸着分および各粒径の土壌無機鉱物細孔内への吸着分、土壌間隙水への溶解分を考慮した脱離挙動解析式を提案し、有機炭素含有率や粒径分布の大きく異なる砂質土および黒ぼく土でも、土壌有機物からの脱離速度を表す K_{sa} 値が 40 kg-drysoil/(m³·d)、および土壌無機鉱物からの脱離速度を表す De 値が 3.0×10^{-11} m²/d という同じ脱離速度パラメータを用いて脱離挙動の変化を予測できることを明らかにした。

参考文献

- 1) M.S.Peterson, L.W.Lion and C.A.Shoemaker, Influence of vapor-phase sorption and diffusion on the fate of trichloroethylene in an unsaturated aquifer system, *Environmental Science and Technology*, 22(5), 571-578 (1988).
- 2) S.K.Ong and L.W.Lion, Effects of soil properties and moisture on the sorption of trichloroethylene vapor, *Water Research*, 25(1), 29-36 (1991).
- 3) T.Kobayashi, Y.Shimizu and K.Urano, Estimation of adsorbed amounts of volatile chlorinated organic compounds to wet soil based on the properties of the compounds and soils, *The Science of Total Environment*, 301, 215-223 (2003).
- 4) 成瀬洋児, 渡辺政敏, 土山秀樹, 伊藤英一, 矢木修身, テトラクロロエチレンの土壌からの脱着, 用水と廃水, 37(5), 5-9 (1995).
- 5) 成瀬洋児, 渡辺政敏, 土山秀樹, 伊藤英一, 矢木修身, トリクロロエチレンの土壌への収・脱着について, 水環境学会誌, 16, 346-353 (1993).
- 6) C.J. Werth, K.M. Hansen, Modeling the effects of concentration history on the slow desorption of trichloroethene from a soil at 100% relative humidity, *Journal of Contaminant Hydrology*, 54, 307-327 (2002).
- 7) J.A. Cunningham, C.J. Werth, M.Reinhard and P.V. Roberts, Effects of grain-scale mass transfer on the transport of volatile organics through sediments 1. Model development, *Water Resources Research*, 33(12), 2713-2726 (1997).
- 8) C.J. Werth, J.A. Cunningham, P.V. Roberts and M.Reinhard, Effects of grain-scale mass transfer on the transport of volatile organics through sediments 2. Column results, *Water Resources Research*, 33(12), 2727-2740 (1997).
- 9) 宮本健一, 浦野紘平, 三野美都里, 藤江幸一, 土壌の低沸点有機汚染物質含有量の測定方法, 水環境学会誌, 18, 477~488 (1995).
- 10) 化学工学協会編: 改訂五版 化学工学便覧, 丸善, 596 (1988).
- 11) 小林剛, 清水優子, 亀屋隆志, 浦野紘平, 揮発性有機塩素化合物による土壌汚染解析のための気相吸着量の推算方法, 環境科学会年會講演要旨集, 112~113 (1999).