

불포화대중 휘발성 유기화합물 가스의 이동지연현상

이 창 수 · 배 우 근

한양대학교 토목·환경공학과

Retardation of Mobility of Gaseous VOCs in the Unsaturated Zone

Changsoo Lee, Wookeun Bae

**Department of Civil and Environmental Engineering, Hanyang University*

ABSTRACT

This study is on the mathematical modeling and its verification of the retardation phenomenon of gas migration in an unsaturated zone of very little moisture content. The adsorption of VOCs onto the surface of the dry medium was taken into account, which has not been usually considered in the conventional models. The trichloroethylene(TCE) gas migration predicted from the mathematical model developed in this study fits the experimental results obtained from a dry glass-bead column and a dry silica sand column very well. The model developed in this study gave much better prediction than did a conventional model.

Key words : retardation, adsorption, VOC migration, unsaturated zone, subsurface contamination

요 지

본 연구는 지표면 부근의 함수율이 아주 작은 불포화대중 휘발성 유기화합물가스의 이동에서 토양흡착으로 인해 발생하는 지연현상을 수학적으로 정식화하였으며, 이의 적합성을 검토하기 위하여 모델토양으로 glass bead 또는 규사를 채운 칼럼실험을 수행하여 지연계수를 적용한 이론계산과 기존의 지연식을 적용하여 구한 계산결과와 비교하였다. 그 결과, 불포화 다공대중에서의 TCE가스의 이동현상은 가스로 부터 토양으로의 흡착을 고려한 지연계수를 적용한 계산결과가 기존의 지연계수를 적용한 계산결과보다 실험결과를 잘 재현함을 알 수 있었다.

주제어 : 지연, 흡착, 휘발성 유기화합물, 불포화대, 토양오염

1. 서 론

트리클로로에틸렌(trichloroethylene, TCE), 테트라클로로에틸렌(tetrachloroethylene, PCE) 등의 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs)에 의한 토양오염 및 지하수오염이 심각한 문제가 되고 있다¹⁾. 이들 휘발성 유기화합물에 의한 토양·지하수오염의 확산을 최소한으로 억제하고, 오염된 토양·지하수를 보다 효율적으로 정화, 복구하기 위해서는 이들 물질의 지하환경 중에서의 거동을 파악할 필요가 있다²⁾. 지하환경 중에서의 휘발성 유기염소화합물의 거동을 예측하기 위해서는, 이들 물질과 토양간의 물리화학적 및 생물학적 작용에 의한 지연현상을 해명하는 것이 중요하다. 지연현상은 유기염소화합물의 토양간극수에의 용해와 토양간극수에 용해된 수용액으로부터 토양으로의 흡착 및 휘발된 유기염소화합물 가스의 토양으로의 흡착 등에 의해 오염물질의 이동이 지체되는 것³⁾을 의미한다. 지금까지, 유기염소화합물의 지연현상에 대한 연구는 포화대에 대한 연구가 중심이 되어 왔다. 이들 연구에 의하면, 포화대에 있어서의 휘발성 유기화합물의 흡착은 토양의 유기탄소 중량비, 입경분포, 결정성 점토조성, 양이온 교환용량(cation exchange

capacity, CEC), 비표면적 등의 영향을 받지만, 특히 토양의 유기탄소 중량비가 다른 인자들의 영향은 무시해도 될 정도로 월등히 더 중요한 것으로 나타나고 있다^{4), 5)}. 한편, 불포화대 내에서의 흡착현상 즉, 기상으로부터의 흡착에 관해서는 지금까지 충분한 연구가 진행되지 않고 있으며, 액상으로부터의 흡착현상과 같은 현상으로 가정하여 취급하였다. 그러나 최근의 연구에서 이 가정이 실험결과와 일치하지 않는다는 것이 밝혀졌다. Ong⁶⁾, Shimizu⁷⁾ 등에 의해 흙의 성질 및 함수율이 휘발성 유기화합물의 불포화대에 대한 영향 및 흡착의 메카니즘 등을 추정하기 위한 연구들이 진행되어 기상으로부터의 토양에 대한 흡착계수가 액상으로부터의 흡착계수보다 $10^1 \sim 10^5$ 더 크다는 것이 밝혀졌다. 따라서 불포화대중에서의 휘발성 유기화합물 가스의 이동을 추정하기 위해서는 휘발된 가스와 토양입자간의 물질이동에 의한 지연현상을 파악하는 것이 중요하다. 특히, 지표면 부근토양의 함수율은 강우, 침투 및 증발에 의해 변동하기 때문에 지표와 대수층간에는 함수율이 아주 작은 층이 존재하게 된다. 토양내 함수율이 작을수록 기상으로부터 토양에 흡착하는 비율이 높아지기 때문에 증기압이 높은 TCE 등의 휘발성 유기화합물의 특성을 고려할 때, 이러한 함수율이 아주 작은 층에 대

한 가스의 이동 지연현상을 파악하는 것이 토양내 오염물질의 이동을 예측하는데 매우 중요한 요인이 된다. 본 연구는 이러한 토양내 함수율이 아주 작은 불포화대에서의 휘발성 유기화합물 가스 이동의 지연현상에 대하여 수학적으로 정식화하고, 이의 적합성을 검토하기 위하여 지연에 대한 기존 모델과 1차원 칼럼실험 결과를 비교하였다.

2. 지연현상의 수학적 모델

불포화대중 휘발성 유기화합물가스 이동의 지연현상에 대한 기존 모델 및 본 연구에서 개발한 모델은 다음과 같다.

2.1 기존 모델

불포화대중 휘발성 유기화합물가스 이동의 지연현상에 대한 기존 모델은 토양표면은 토양수분으로 완전히 포복되어 있으며, 각상간의 물질이동 평형은 신속히 이루어진다는 가정하에 Johnson 등⁹⁾이 제안하여 적용되어 왔던 다음 식 (1)과 같다.

$$R = 1 + \rho_w \frac{\theta_w}{\theta_g} K_w + \rho_s \frac{1}{\theta_g} K_w K_d \quad (1)$$

여기서, 분배계수 k_d 는 토양중의 유기탄소 함유율 f_{oc} 와 유기화합물의 유기탄소 성분으로의 흡착계수 K_{oc} (L/kg)의 곱으로서 구할 수 있다.

2.2 제안 모델

불포화대중의 토양입자(고상), 토양간극수(액상), 토양중 공기(기상)의 3상분포는 Fig. 1과 같으며, 휘발성 유기화합물 가스와 토양입자, 토양중의 공기, 토양수 등 3상과의 상호관계로 인해 발생하는 지연현상은 휘발성 유기화합물 가스의 토양간극수로의 용해, 용해한 수용액상으로부터 토양으로의 흡착 또는 휘발성 유기화합물 가스로부터 토양

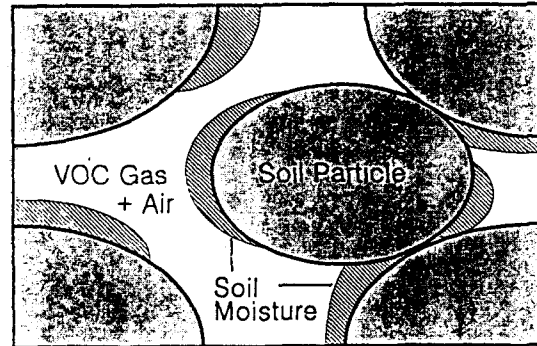


Fig. 1. 3-phase distribution in unsaturated zone.

으로의 직접적인 흡착 등에 기인한다. 이러한 지연현상을 고려한 불포화대중의 휘발성 유기화합물가스의 이동은 물질보존법칙인 Fick의 제 2법칙으로부터 다음 식(2)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\theta_g \tau D_G \frac{\partial^2 C_G}{\partial x^2} = \theta_g \frac{\partial C_G}{\partial t} \quad (2)$$

기상으로부터 토양간극수로의 용해, 수용액상으로부터 토양으로의 흡착 및 기상으로부터 토양으로의 흡착을 고려하면 식 (2)는 식 (3)과 같이 변형할 수 있다.

$$\begin{aligned} \theta_g \tau D_G \frac{\partial^2 C_G}{\partial x^2} = & \theta_g \frac{\partial C_G}{\partial t} \\ & + \rho_w (\theta_T - \theta_g) \frac{\partial C_w}{\partial t} \\ & + \rho_s (\theta_T - \theta_g) \frac{\partial C_{ws}}{\partial t} \\ & + \rho_s (1 - \theta_T - \theta_w) \frac{\partial C_{cs}}{\partial t} \end{aligned} \quad (3)$$

토양입자는 표면이 물로 완전히 덮여있지 않으며, 액상부분은 이동하지 않는다고 가정하고, 이때, 각 상간의 용해 및 흡착평형은 신속히 진행된다고 가정하면 식 (3)은 식 (4)와 같이 변형된다.

$$\begin{aligned} \theta_G \tau D_G \frac{\partial^2 C_G}{\partial x^2} &= [\theta_G + \rho_W(\theta_T - \theta_G)K_W \\ &+ \rho_S(\theta_T - \theta_G)K_d \\ &+ \rho_S(1 - \theta_T - \theta_W)K_d'] \frac{\partial C_G}{\partial t} \end{aligned} \quad (4)$$

식 (4)의 양변을 θ_G 로 나누면 다음 식(4)와 같이 정리가 된다.

$$\begin{aligned} \tau D_G \frac{\partial^2 C_G}{\partial x^2} &= [1 + \rho_W \frac{(\theta_T - \theta_G)}{\theta_G} K_W \\ &+ \rho_S \frac{(\theta_T - \theta_G)}{\theta_G} K_d \\ &+ \rho_S \frac{(1 - \theta_T - \theta_W)}{\theta_G} K_d'] \frac{\partial C_G}{\partial t} \end{aligned} \quad (5)$$

식 (5)의 우변의 대괄호 안을 지연계수 (Retardation Coefficient) R로 정의하고 다음 식(6)과 같이 표현한다.

$$\begin{aligned} R &= 1 + \rho_W \frac{(\theta_T - \theta_G)}{\theta_G} K_W \\ &+ \rho_S \frac{(\theta_T - \theta_G)}{\theta_G} K_d W \\ &+ \rho_S \frac{(1 - \theta_T - \theta_W)}{\theta_G} K_d' \end{aligned} \quad (6)$$

식 (6)의 우변 두 번째 항이 유기염소화합물가스로부터 토양간극수로의 용해, 우변 세 번째 항이 용해된 수용액상으로부터 토양으로의 흡착, 네 번째 항이 유기염소화합물가스로부터 토양으로의 직

접적인 흡착으로 인한 영향을 각각 의미하고 있다.

3. 실험

불포화대중의 지연계수에 관한 식 (6)에서 설정된 변수 K_W , K_d , K_d' 중 문헌^{4), 5), 10)}을 이용하여 산정할 수 없는 K_d' 값을 구하기 위하여 모델토양에 대한 Batch test를 실시하였으며, 불포화대중 가스의 이동 지연현상에 대한 제안모델의 검정을 위하여 모델토양을 이용하여 1차원 칼럼실험을 실시하였다.

3.1 Batch test

식 (6)에서 휘발된 가스와 토양입자간의 물질이동에 의한 지연현상만을 살펴보기 위하여 실험에 이용된 모델토양은 유기탄소성분을 포함하지 않은 완전건조 상태의 입자형 glass beads(평균입경 1mm)와 규사(평균입경 1mm)를 채택하였으며, 이들 모델토양의 물리적 성질은 Table 1과 같다. 시료를 완전건조 상태로 만들기 위하여 110°C의 건조로에서 24시간 건조시킨 후 데시케이터(desiccator)에 넣어 냉각시켰다. 실험은 준비된 일정량의 모델토양을 계량하여 유리제의 vial(용량 70mL)에 주입한 후 밀폐하였다. 다음으로 암냉소에서 작성한 포화 TCE가스 250 μ L를 가스타이트 시린지(gastight syringe, Hamilton製品, 1mL)를 이용하여 시료가 들어있는 vial에 주입하였으며, 이 때 TCE가스가 vial 내부에 흡착됨으로 인해 손실되는 것을 배제하기 위하여 표면을 테프론으로 처리한 고무뚜껑과 알루미늄 캡을 이용하여

Table 1. Properties of Model Soils

Model Soil	CEC(meq/100g)	Density(g/cm ³)	Specific Surface Area(m ² /g)
Glass Beads	0	2.492	0.006
Silica Sand	1.89	2.644	0.229

밀봉하였다. 반응은 TCE가스의 온도변화에 대한 영향을 배제하기 위하여 20℃의 항온수조를 이용하여 30rpm으로 24시간 shaking하였다. Shaking으로 인한 TCE 가스의 손실유무를 파악하기 위하여 모델토양을 주입하지 않은 vial 3개에 대하여 shaking 전후의 TCE 가스 농도를 측정하였으며, shaking 전후의 농도차는 실험오차 범위 이내였다.

3.2 1차원 칼럼실험

칼럼실험의 실험장치는 Fig. 2와 같이 직경 10 cm, 높이 50 cm의 불포화 다공대 부분과 직경 10cm, 높이 5cm의 오염원 부분으로 구성되어 있다. 칼럼의 재질은 오염물질의 흡착을 방지하기 위해 스테인레스제를 사용하였다. 모델 토양으로는 유기탄소성분을 포함하고 있지 않은 평균입경 1mm의 glass beads와 규사를 사용하였으며, 오염원으로는 TCE원액을 사용하였다. 불포화 토양 대로의 모관상승에 의한 영향을 배제하기 위해서 불포화 다공대 부분의 하단에 스테인레스제의 스크린을 설치하였다. 불포화 다공대의 가스농도 측정

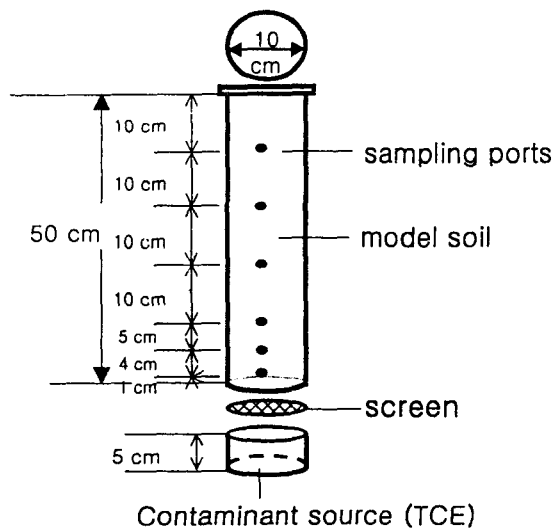


Fig. 2. Experimental set-up.

은 실험개시 1, 3, 6, 12, 24시간후에 기액계면으로 부터 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50 cm되는 지점에서 실시하였다.

3.3 농도분석

Batch test의 흡착평형 후의 농도 및 칼럼실험의 각 측정의 농도는 vial 헤드스페이스 중의 가스 및 칼럼중의 가스를 가스타이트시린지를 이용하여 채취하고 이를 Hexane 추출한 후 가스크로마토그래프(Shimatsu 製, GC-14A)를 이용하여 분석하였다.

4. 이론적 계산

Batch test를 통해 구해진 모델토양의 K_d' 을 이용하여 지연계수 R을 산정하고 이를 이용하여 불포화대중의 가스이동에 대한 이론계산을 실시하였다.

4.1 흡착계수 및 지연계수의 산정

Batch test로부터 얻어진 실험결과로부터 흡착계수를 구하기 위하여 피흡착물의 농도가 저농도일 경우, 적용가능한 식 (7)과 같은 Henry형 등온흡착식¹¹⁾과 흡착전후의 질량보존을 고려한 식 (8)을 이용하여 식(9)와 같이 흡착계수에 관한 관계식을 정리하였다.

$$\frac{X}{M} = [K_d' C_{UG}] \quad (7)$$

$$V_{w0} C_{w0} = V_{UG} C_{UG} + X \quad (8)$$

$$\frac{C_{w0} \times V_{w0}}{C_{UG} \times V_{UG}} = [K_d' \frac{M}{V_{UG}} + 1] \quad (9)$$

각 모델토양에 대해 실시한 Batch test의 결과로부터 식 (9)를 이용하여 흡착계수를 산정 한 결

과 glass bead가 0.0359(mL/g), 규사가 0.5041(mL/g)로 나타났다. 흡착계수 값이 glass bead보다 규사가 더 큰 것은 가스로부터 토양으로의 흡착계수는 비표면적이 클수록 크다는 清水¹²⁾와 Petersen¹³⁾ 등의 결과를 잘 표현하고 있다.

4.1 이론적 계산

불포화다공대중 휘발성 유기염소화합물가스의 이동은 앞의 식 (5)와 오염원으로부터의 휘발로 인해 유입되는 생성항을 고려하여 다음식 (10)와 같이 정리할 수 있다.

$$\tau D_G \frac{\partial^2 C_G}{\partial x^2} = R \frac{\partial C_G}{\partial t} + Y_0 \quad (10)$$

여기서, 오염원으로부터의 TCE 가스 유입량은 다음 식 (11)¹⁴⁾과 같이 정의된다.

$$\frac{\partial C_G}{\partial t} = Y_0 = k_{un} (C_{GE} - C_G) \quad (11)$$

다공체의 굴곡율은 Millington and Quirk¹⁵⁾에 의해 제안된 식 (12)로부터 구할 수 있다.

$$\tau = \frac{\theta_G^{2.3}}{\theta_T^{2.3}} \quad (12)$$

계산은 다음 식(13)~(14)와 같은 초기조건 및 경계조건과 Table 2에 나타낸 것과 같은 인자값들

을 이용하였다. Table 2에서 각 모델토양에 대한 지연계수 R은 식 (8)로 부터 산정된 흡착계수 K_d' 값들을 식 (6)에 대입하여 산정하였다.

$$\text{초기조건 : } C_G = 0 \quad (t=0, 0 < x < L) \quad (13)$$

$$\text{경계조건 : } C_G = 0 \quad (t > 0, x=0) \quad (14a)$$

$$C_G = 0 \quad (t > 0, x=L) \quad (14b)$$

5. 결과 및 고찰

모델토양 글래스비즈와 규사에 대해서 실시한 칼럼실험 및 이론계산의 결과는 Fig. 3과 Fig. 4와 같다. 그림중의 횡축은 불포화다공대중에서의 가스농도를, 종축은 오염원으로부터의 거리를 나타내고 있으며, 기호는 실험결과를 선은 계산결과를 나타내고 있다. Fig. 3과 Fig. 4로부터 가스로부터 토양으로의 흡착을 고려한 지연계수를 이용하여 실시한 이론계산의 결과는 실험결과를 잘 재현하고 있음을 알 수 있었다. glass beads의 경우, 실험시작 후 약 6시간 후에는 불포화다공대중에서의 TCE 가스 농도분포가 거의 변화하지 않는 정상상태에 도달하였으나, 규사의 경우는 약 24시간 후에 농도분포가 정상상태에 도달함을 알 수 있었다. 이는 glass beads보다도 규사인 경우가 다량의 TCE가스를 흡착하여 가스의 이동에 크게 지연현상이 나타나고 있음을 설명하고 있다. Fig. 5(a)~(b)는 지연현상에 대한 기존 모델인 식(1)을 적용한 계산

Table 2. Parameter Values

Parameter	Value
Porosity, θ_G	40%
Diffusion Coefficient, D_G	0.085cm ² /sec ¹⁶⁾
Volatilization coefficient, k_{un}	1.20 × 10 ⁻³ sec ⁻¹ ¹⁷⁾
Retardation coefficient, R	
glass bead	1.13
silica sand	2.58

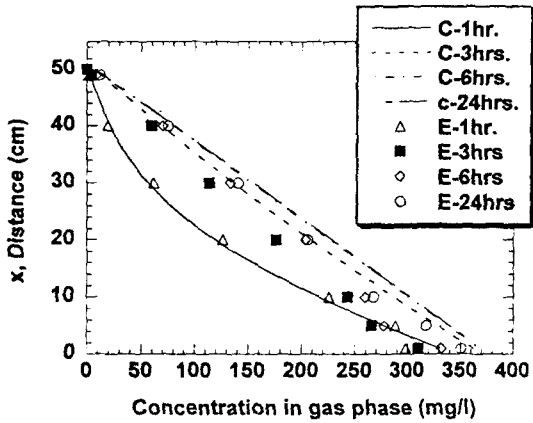


Fig. 3. Results of measured(symbols) and calculated(lines) TCE concentrations along the length of the column at the different time elapsed(glass beads).

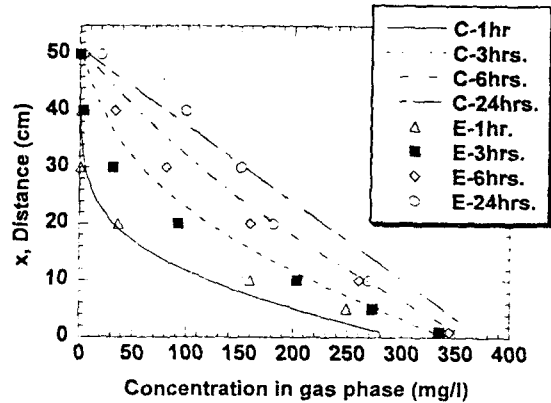


Fig. 4. Results of measured(symbols) and calculated(lines) TCE concentrations along the length of the column at the different time elapsed(silica sand).

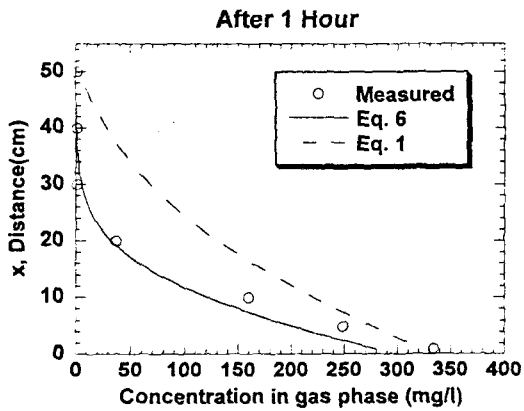


Fig. 5(a). Comparison of gas transport models with(Eq.6) and without(Eq.1) gaseous phase adsorption terms to the experimental results(silica sand, after 1 hour of exposure)

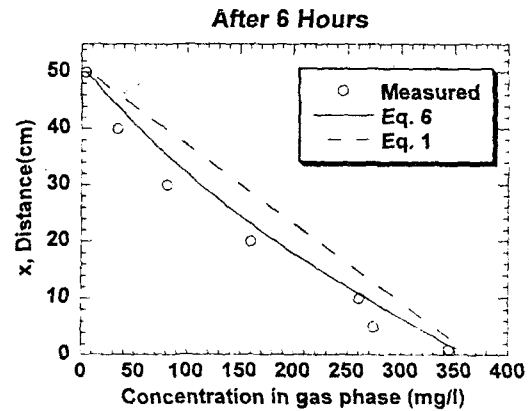


Fig. 5(b). Comparison of gas transport models with(Eq.6) and without(Eq.1) gaseous phase adsorption terms to the experimental results(Silica sand, after 6 hours of exposure)

결과와 본 연구에서의 제안 모델인 식(6)을 적용한 계산결과를 비교한 것이다. 이 때, 완전 건조 상태의 규사에 대해 식 (1)을 적용하여 지연계수를 산

정하여 보면, 규사에는 유기 탄소물질이 함유되어 있지 않고 완전건조 상태이므로 θW 와 K_d 가 0이 되어 지연계수 R 은 1이 된다. Fig. 5(a), (b)는 가

스로부터 토양으로의 흡착을 고려하여 지연계수를 구한 식 (6)을 적용한 계산결과가 가스상 흡착을 고려하지 않은 기존의 지연계수를 적용한 계산결과보다 실험결과와 더 잘 일치하고 있음을 보여주고 있다.

6. 결 론

불포화대중 휘발성 유기화합물가스의 이동에서 토양흡착으로 인해 발생하는 지연현상을 수학적으로 정식화하였으며, 이의 적합성을 검토하기 위하여 모델토양으로 glass bead 또는 규사를 채운 칼럼실험을 수행하여 지연계수를 적용한 이론계산과 기존의 지연식을 적용하여 구한 계산결과와 비교하였다. 그 결과, 불포화 다공대중에서의 TCE가스의 이동현상은 가스로부터 토양으로의 흡착을 고려한 지연계수를 적용한 계산결과가 기존의 지연계수를 적용한 계산 결과보다 실험결과를 잘 재현하였다. 그리고, 칼럼실험 및 이론계산 결과, 불포화 다공대중에서의 TCE가스 농도분포는 글래스비즈가 약 6시간후, 규사는 약 12시간후에 거의 정상상태가 되었다. 이는 글래스비즈보다도 규사가 더 많은 량의 TCE가스를 흡착하여 가스의 이동에 지연이 발생되었기 때문이다.

기 호 설 명

C_G : 기상부분의 유기염소화합물 가스의 농도(mg/l)
 C_{GE} : 유기염소화합물가스의 포화농도(mg/l)
 C_{GS} : 기상으로부터 토양에 흡착된 유기염소 화합물가스의 농도(mg/g)
 C_{V_0} : empty vial내의 유기염소화합물 가스의 농도(mg/l)
 C_{VG} : 실험vial내의 흡착후 헤드스페이스 중의 유기염소화합물 가스의 농도(mg/l)

C_W : 기상으로부터 토양간극수에 용해된 유기 염소 화합물의 농도(mg/g)
 C_{WS} : 용해된 수용액으로부터 토양에 흡착된 유기염소화합물의 농도(mg/g)
 D_G : 유기염소화합물가스의 공기중 분자확산 계수(cm^2/sec)
 K_d : 수용액상으로부터 토양으로의 흡착계수 (ml/g): C_{WS}/C_G
 K_d' : 유기염소화합물 가스로부터 토양으로의 흡착 계수(ml/g): C_{GS}/C_G
 k_{un} : 원액상으로부터 다공체기상으로의 휘발계수 ($1/sec$)
 K_W : 무차원 Henry정수의 역수: C_W/C_G
 L : 칼럼 전체 길이(cm)
 M : 시료의 질량(mg)
 R : 지연계수(무차원)
 t : 시간(sec)
 V_{V_0} : 바이알의 용량(ml)
 V_{VG} : 모델 토양의 체적을 제외한 바이알의 용량 (ml)
 X : 흡착된 TCE의 질량(mg)
 x : 오염원으로부터의 거리(cm)
 Y_0 : TCE 가스의 유입량($mg/l \cdot sec$)
 θ_G : 기상부의 간극률(gas-filled porosity)
 θ_W : 수용액상부의 간극률 (water-filled porosity)
 θ_T : 총간극률(total porosity)
 ρ_W : 토양간극수의 밀도(g/cm^3)
 ρ_S : 토양의 건조밀도(g/cm^3)
 τ : 굴곡률(tortuosity)

참 고 문 헌

1. 村岡浩爾. "最近の地下水汚染について." 日本土木學會論文集, 405/ II -11, 282-288. (1985).
2. Rathfelder, K., William W-G. Yeh, and Mackay, D., "Mathematical simulation of soil vapor

- extraction system : model development and numerical examples”, *Journal of Contaminant Hydrology*, 8, pp. 263-297, (1991).
3. 李昌洙, 石井義裕, 村岡浩爾. “有機鹽素化合物 가스의不飽和土壤에對する吸着を考慮した 遲延現象について”, *水工學論文集*, 第41卷, pp. 563-568, (1997).
 4. Karickhof, S. W.. “Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on soils and sediments”, *Chemosphere*, 10, pp. 833-846, (1981).
 5. Karickhof, S. W. and Scott, T. A.. “Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments”, *Water Research*, pp. 13, 241-248, (1979).
 6. Ong, S. K. and Lion L. W.. “Mechanisms for trichloroethylene vapor sprption onto soil minerals”, *J. Environ. Qual.*, 20, pp. 180-188, (1991).
 7. Ong, S. K. and Lion L. W.. “Effects of soil properties and moisture on the sorption of trichloroethylene vapor.”, *Water Res.*, 25, pp29-36, (1991).
 8. 竹井 登, 清水 芳久, 寺島 泰. “不飽和帶における揮發性有機化合物の土壤への收着. 京大環境衛生工學會, 第 13回講演論文集, pp. 301-309, (1991).
 9. Johnson, R. L., Palmer, C. D., and Keely, J. F., “Mass transfer of organics between soil, water and vapor phase : Implications for monitoring, biodegradation and remediation”, *NWWA/API Conference on Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water-Prevention, Detection and Restoration*, pp. 493-506, Dublin, Ohio, Natl. Water Well Assoc., (1987).
 10. Verschuere, K., *Handbook of environmental data on organic chemical*, 2nd ed., Van Nestrand Reinhold, New York, (1993).
 11. 近藤精一, 石川達雄, 安部郁夫, 吸着の科學, 4版, 丸善株式會社, 東京, pp32-37(1995).
 12. 清水 芳久, “有機化合物質の土壤への收着”, *環境衛生工學研究*, 第 6卷 1號, pp. 61-68, (1992).
 13. Petersen, L. W, Moldrup, P., El-Farhan, Y. H., Jacobsen, O. H., Yamaguchi, T., and Rolston, D. E., “The Effect of moisture and soil texture on the adsorption of organic vapors”, *J. Environ. Qual.*, Vol. 24, pp. 752-759, (1995).
 14. Sleep, B. E., and J. F. Sykes, “Modeling of transport of volatile organics in variably saturated media”, *Water. Resour. Res.*, 25(1), 81-92, (1989).
 15. Millington, R. J., and J. P., Quirk, “Permeability of porous solids”, *Trans. Faraday Soc.*, 57, 1200-1207, (1961).
 16. Cary, J. W., McBride, J. F., and Simmons, C. S., “Trichloroethylene residuals in the capillary fringe as affected by air-entry pressures” *J. Environ. Qual.*, Vol. 18, pp. 72-77, (1989).
 17. Lee C. S., Muraoka K., and ISHII Y., “Prediction of the gaseous volatile organic compounds behavior in the unsaturated zone considering the volatilization rate from source. 6th IAWQ Asia-Pacific Regional Conference, Seoul, pp. 1088-1095, (1997)”.