

# アスファルトの $\gamma$ 線による放射線劣化により 生成する可溶性有機物の評価

(研究報告)

2000年12月

核燃料サイクル開発機構

東海事業所

本資料の全部または一部を複写・複製・転写する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4-49

核燃料サイクル開発機構

技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :  
Technical Cooperation Section,  
Technology Management Division,  
Japan Nuclear Cycle Development Institute  
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184  
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)

2000

アスファルトの $\gamma$ 線による放射線劣化により生成する可溶性有機物の評価

## (研究報告)

福本雅弘<sup>\*1</sup> 西川義朗<sup>\*1</sup>加川昭夫<sup>\*2</sup> 河村和廣<sup>\*1</sup>

## 要 旨

TRU 廃棄物処分研究におけるアスファルト固化体の影響評価の一環として、放射線 ( $\gamma$  線) によるアスファルトの劣化により生成する可溶性有機物の種類と濃度について確認した。また、硝酸塩の影響についても合わせて確認した。

その結果、放射線 (アスファルトが処分環境で 100 万年の期間に受ける  $\gamma$  線の吸収線量に相当する 10MGy) によるアスファルトの劣化により生成される可溶性有機物のギ酸、酢酸及びシュウ酸濃度はそれぞれ、約 50mg/dm<sup>3</sup>、約 30mg/dm<sup>3</sup> 及び約 2mg/dm<sup>3</sup> と Valcke が Eurobitum (ブローンアスファルト、Mexphalt R85/40) の放射線分解の劣化生成物の影響を Pu と Am を用いた試験により実施し、Boom Clay 間隙水中の Pu と Am 溶解度は増加しなかったと示した時のギ酸、酢酸、シュウ酸の濃度より低濃度の溶出であった。また、硝酸イオンが多量に存在しても、TOC、ギ酸、酢酸、シュウ酸濃度の変化は微量であった。

すなわち、放射線により硝酸イオンが亜硝酸イオンとなる過程でアスファルトの酸化的分解を促進することにより、錯体の有機配位子となりうるギ酸、酢酸を溶出させることは少ないといえる。このことから、アスファルト固化体の放射線 ( $\gamma$  線) による劣化により溶出してくる可溶性有機物と TRU 核種との錯体形成による TRU 核種の溶解度上昇、TRU 核種の分配係数低下は限定的である。

---

※1 東海事業所 環境保全・研究開発センター 処分研究部 処分材料研究グループ

※2 東海事業所 国際基準認証取得推進グループ

Evaluation of soluble organic compounds generated by radiological degradation of asphalt

Fukumoto, M<sup>\*1</sup>. Nishikawa, Y<sup>\*1</sup>. Kagawa, A<sup>\*2</sup>. and Kawamura, K<sup>\*1</sup>.

Summary

The soluble organic compounds generated by radiological degradation of asphalt ( $\gamma$  ray) were confirmed as a part of influence of the bituminized waste degradation in the TRU waste repository. Especially, the influence of the nitrate was focused on.

As a result, the concentration of the soluble organic compounds generated by radiological degradation of asphalt (10MGy,  $\gamma$  ray which is correspond to absorbed dose of asphalt for 1,000,000 years) were lower (each formic acid : about 50mg/dm<sup>3</sup>, acetic acid : about 30mg/dm<sup>3</sup> and oxalic acid : about 2mg/dm<sup>3</sup>) than that of the formic acid, the acetic acid and the oxalic acid which Valcke et al. had shown (the influence of the organic at the solubility examination which uses Pu and Am). Moreover, the change in the concentration of TOC and the soluble organic compounds(formic acid, acetic acid and oxalic acid) is little under the existence of nitrate ion.

That is, the formic acid and acetic acid which can be organic ligands were generated little by oxidative decomposition of asphalt in the process that nitrate ion becomes nitrite ion by radiation. The influence of the soluble organic compounds by the radiological degradation of the asphalt( $\gamma$  ray) on adsorption and solubility by the complexation of radionuclides in the performance assessment can be limited.

---

※1 Tokai Works, Waste Management and Fuel Cycle Research Center,  
Waste Isolation Research Division, Materials Research Group

※2 Tokai Works, International Standard Promotion Group

## 目次

1. はじめに	1
2. 放射線劣化試験方法	2
2.1 試験概要	2
2.2 試験手順	3
2.3 分析項目	4
2.4 測定装置と主な測定条件	4
3. $\gamma$ 線照射試験結果及び考察	6
3.1 pH	6
3.2 Eh	6
3.3 TOC	6
3.4 可溶性有機成分（ギ酸、酢酸、シュウ酸）の濃度	7
3.5 ギ酸、酢酸、シュウ酸以外の可溶性有機成分の定性・定量	7
3.6 可溶性有機成分分子量	8
3.7 亜硝酸イオン、硝酸イオン、アンモニウムイオンの定量分析	8
4. おわりに	9
参考文献	10
Table 目次	
Table1 アスファルトの $\gamma$ 線照射試験条件	11
Table2 $\gamma$ 線照射試料の測定結果	12
Table3 $\gamma$ /ACの定性・定量結果	13
Table4 $\gamma$ /ANCFの定性・定量結果	14
Fig.目次	
Fig.1 試験手順	15
Fig.2 分析試料前処理フロー	16
Fig.3 $\gamma$ /NCの分子量測定（DIMS）	17
Fig.4 $\gamma$ /ACの分子量測定（DIMS）	18
Fig.5 $\gamma$ A/NCの分子量測定（DIMS）	19
Fig.6 $\gamma$ A/NCFの分子量測定（DIMS）	20

## 1. はじめに

再処理工程で発生する廃棄物のうち、液体廃棄物である低レベル濃縮廃液をアスファルト固化処理したアスファルト固化体の発生量は 200L ドラム缶で約 30,000 本(平成 10 年 3 月末)で、返還低レベル廃棄物についてもアスファルト固化などの処理が行われている<sup>(1)</sup>。

アスファルト固化体は、マトリックスであるアスファルトが有機物であるため、地下深部へ処分した際、長期の処分期間において化学的反応による影響及び放射線による影響並びに微生物による影響により劣化し分解することが予想される。処分場に浸入する地下水は、アスファルトからの劣化生成物である可溶性有機成分を溶解し、廃棄体中の TRU 核種が安定な錯体を形成することによって TRU 核種の溶解度が上昇したり、TRU 核種の人工バリア及び天然バリアへの分配係数が低下する恐れがあり、TRU 廃棄物処分の性能評価に及ぼす影響の程度を把握しておくことが必要である。

本研究では、アスファルト固化体の長期処分における処分場の性能評価に影響を与えるもののうち、放射線によるアスファルトへの影響について、放射線 ( $\gamma$  線) の影響によりアスファルトから浸出する可溶性有機成分の評価を、アスファルト固化体中に含有される硝酸塩に起因する硝酸イオンを含む飽和水酸化カルシウム水溶液系等で行ったので報告する。

## 2. 放射線劣化試験方法

### 2.1 試験概要

アスファルトの $\gamma$ 線照射試験の概要を以下に示す。

ガラス容器内に照射試料としてアスファルトと水溶液を規定量入れ密封した後、さらに、ガラス容器を蓋付きの金属容器に収納した。この状態で照射セル内に搬入し、コバルト線源による $\gamma$ 線照射を行った。 $\gamma$ 線照射後、セル内から金属容器を搬出し、金属容器内からガラス容器を取出し、ガラス容器内の水溶液をフィルターでろ過した後、ろ液中の有機成分の分析を行った。

Table1 にアスファルトの $\gamma$ 線照射試験条件を示す。

線源はコバルト 60 の $\gamma$ 線、アスファルトへの吸収線量は 10MGy とした。この値は、アスファルト固化体の 10<sup>6</sup>年分に相当する放射線の吸収線量である。

照射試料のアスファルトは核燃料サイクル開発機構東海事業所のアスファルト固化処理施設で使用されていたアスファルトと同じ市販のブローンアスファルト（下表参照）を用いた。

アスファルトに対する水溶液の固液比は 1 : 20 (g/cm<sup>3</sup>) で、照射温度はセル内温度（室温）とした。

照射時に用いた金属容器は SUS304 製である。

照射試料の水溶液は放射性廃棄物処分場のセメント系材料からカルシウムが地下水に溶けることを考えて水酸化カルシウム水溶液を基本とした 4 種類 (Table1 中の  $\gamma$ /NC、 $\gamma$ /AC、 $\gamma$ /ANC、 $\gamma$ /ANCF の 4 種類) とした。 $\gamma$ /NC はアスファルトを含まない照射試料。 $\gamma$ /AC は水酸化カルシウム水溶液の照射試料。 $\gamma$ /ANC は硝酸ナトリウムと水酸化カルシウムの水溶液の照射試料。 $\gamma$ /ANCF は硝酸ナトリウムと水酸化カルシウムの水溶液に還元剤としての鉄粉を加えた照射試料。硝酸ナトリウム含有照射試料 ( $\gamma$ /NC、 $\gamma$ /ANC、 $\gamma$ /ANCF) は、硝酸ナトリウムの硝酸イオンが放射線分解を受けることにより、酸化剤となってアスファルトを分解し、可溶性有機成分を生成するような現象が生じるかどうかを確認するために加えた。

水溶液作製時に用いたイオン交換水は、低酸素の雰囲気制御グローブボックス内で溶存酸素を除去した脱気済みイオン交換水を用いた。

ガラス容器内へのアスファルトの注入は大気雰囲気下で行い、アスファルト入りガラス容器内への水溶液の注入は低酸素の雰囲気制御グローブボックス内で行った。また、鉄粉については、照射試料を還元状態に保持するために添加した。鉄粉は酸洗浄した後、低酸素の雰囲気制御グローブボックス内で乾燥させて使用した。

## 【アスファルト仕様】

商品名	AD コンパウンド
メーカー	昭和シェル石油株式会社
タイプ	ブローンアスファルト
軟化点	358±5 K
針入度	40±5×10 <sup>-4</sup> m、298 K
引火点	>533 K
伸 度	>3 c m
比 重	1.025±0.025×10 <sup>3</sup> kg/cm <sup>3</sup>

(注) 加川ら公開技術資料<sup>(2)</sup>より引用

## 2.2 試験手順

試験手順を Fig.1 に示す。

大気雰囲気下で 0.05M の塩酸で内部洗浄済みのガラス容器内に加熱溶解させたアスファルトを注入する。アスファルト入りのガラス容器を雰囲気制御グローブボックス内に搬入する。雰囲気制御グローブボックス内にて事前に作製した脱気済みイオン交換水及び試料条件に応じて、水酸化カルシウム、硝酸ナトリウム、鉄粉をアスファルト入りガラス容器に注入し、攪拌する。水酸化カルシウムは過剰に添加しているため完全には溶解せず多くは沈殿物として存在した。尚、攪拌後には試料の pH 及び鉄粉を添加した試料については Eh の測定を行った。

次に、SUS 製の金属容器を雰囲気制御グローブボックス内に搬入し、試料入りのガラス容器を入れる (SUS 製金属容器 1 個にガラス容器 2 本)。SUS 製の金属容器に蓋をネジで取付け、SUS 製の金属容器を雰囲気制御グローブボックスから搬出しネジの増締めを行う。

次に SUS 製の金属容器をセル内に搬入し γ 線による照射を行う。照射後、SUS 製の金属容器を雰囲気制御グローブボックス内に搬入し、照射試料入りガラス容器を取出し、照射試料の pH、Eh 測定を行った。

その後、メンブランフィルター (ADVANTEC 東洋製、型式: 13HP045AN、材質: 親水性 PTFE、細孔径: 0.45 μm) にて照射試料のろ過を行い、ろ過液を分析用ガラス瓶 (瓶内부는 0.05M の塩酸で洗浄済み) に入れ、ろ過液入りのガラス瓶を雰囲気制御グローブボックスから搬出し、可溶性有機成分等の分析を行った。



### 2.3 分析項目

分析項目を以下に示し、カッコ内に測定装置を示す。

- (1) pH (pH計)
- (2) Eh (Eh計)
- (3) TOC (TOC計)
- (4) 可溶性有機成分 (ギ酸<sup>※1</sup>、酢酸<sup>※1</sup>、シュウ酸<sup>※2</sup>) の定性・定量  
(※1:ガスクロマトグラフ質量分析装置(GC/MS)、※2:イオンクロマトグラフ(IC))
- (5) 可溶性有機成分 (ギ酸、酢酸、シュウ酸以外) の定性・定量  
(ガスクロマトグラフ質量分析装置(GC/MS))
- (6) 可溶性有機成分分子量測定 (直接導入質量分析装置(DI/CIMS))
- (7) 亜硝酸イオン、硝酸イオン、アンモニウムイオンの定量分析  
(イオンクロマトグラフ(IC))

### 2.4 測定装置と主な測定条件

分析で使用した測定装置のメーカ・型式及び主な測定条件を以下に示す。

- (1) pH計  
(株)東興化学研究所製 TPX-90I 測定範囲 0~14pH 再現性±1
- (2) Eh計  
東亜電波工業(株)製 RM-12P 測定範囲±1999mV 再現性±1
- (3) TOC計  
(株)島津製作所製 TOC-500型
- (4) ガスクロマトグラフ質量分析装置(GC/MS)  
ヒューレットパッカード(HP)社製 GC:5890 シリーズII、MS:5972A  
GC/MS測定条件【ギ酸、酢酸】  
カラム:FFAP φ0.32mm×60m  
カラム加熱温度:150℃  
注入モード:スプリット  
イオン化モードEI (化学イオン化)  
GC/MS測定条件【ギ酸、酢酸以外】  
カラム:DB-5MS φ0.25mm×30m  
カラム加熱温度:50℃(5min)→300℃(8℃/min)  
注入モード:スプリットレス  
イオン化モード:EI (化学イオン化)

(5) イオンクロマトグラフ(IC)

Dionex 製 DX-AQ

検出器：電導度計

カラム：イオンパック AG12A/AS/S12A、イオンパック CG12/CS12

(6) 直接導入質量分析装置(DICI/MS)

日本電子(株)製 JEOL HX110A

反応ガス：イソブタン ( $1 \times 10^{-5}$ Torr)

### 3. $\gamma$ 線照射試験結果及び考察

#### 3.1 pH

Table2 に  $\gamma$ 線照射前後の照射試料の pH を示す。

4 照射試料の照射前の pH は 12.30~12.94 の値となり、照射後の pH は 12.37~12.76 となった。照射試料  $\gamma$ /AC (アスファルト+0.1M 水酸化カルシウム水溶液 (飽和濃度程度以上にした)) と照射試料  $\gamma$ /ANCF (アスファルト+3M 硝酸ナトリウム水溶液+0.1M 水酸化カルシウム水溶液+鉄粉) の pH が  $\gamma$ 線照射後に若干上昇したものの、大きな pH の変化は確認されなかった。

#### 3.2 Eh

Table2 に  $\gamma$ 線照射前後の照射試料の Eh を示す。

Eh については照射試料  $\gamma$ /ANCF (アスファルト+3M 硝酸ナトリウム水溶液+0.1M 水酸化カルシウム水溶液+鉄粉) についてのみ測定し、 $\gamma$ 線照射前は照射試料に添加した還元剤の鉄粉により Eh は  $-245\text{mV}(\text{vs.SHE})$  を示していたが、 $\gamma$ 線照射後には  $36\text{mV}(\text{vs.SHE})$  となった。これは、 $\gamma$ 線照射により硝酸ナトリウムが分解して酸化剤となった可能性が考えられる。

#### 3.3 TOC

Table2 に  $\gamma$ 線照射後の照射試料の TOC を示す。

アスファルトが存在していない照射試料  $\gamma$ /NC (3M 硝酸ナトリウム水溶液+0.1M 水酸化カルシウム水溶液) の TOC 結果に比べアスファルトが存在する照射試料  $\gamma$ /AC (アスファルト+0.1M 水酸化カルシウム水溶液)、照射試料  $\gamma$ /ANC (アスファルト+3M 硝酸ナトリウム水溶液+0.1M 水酸化カルシウム水溶液)、照射試料  $\gamma$ /ANCF (アスファルト+3M 硝酸ナトリウム+0.1M 水酸化カルシウム+鉄粉) の TOC 結果は上昇しており、アスファルトに対する  $\gamma$ 線照射による劣化生成物が増加していることが考えられる。

しかし、加川らが行ったアスファルトを純水に浸けて照射した試料では TOC 濃度が  $15\text{mg}/\text{dm}^3(10\text{MGy})$  であり、本試験の照射試料  $\gamma$ /AC と同じ値であった。これは、アスファルトに接する水溶液がアルカリ性となっても TOC 濃度には影響を及ぼさないことを示している。

また、照射試料  $\gamma$ /AC の TOC 濃度と照射試料  $\gamma$ /ANC の TOC 濃度はほぼ同程度の値であった。これは、アスファルトに接する水溶液に硝酸イオンが多量に含まれていても TOC 濃度には影響を及ぼさないことを示している。

しかし、照射試料  $\gamma$ /ANCF の TOC 結果は照射試料  $\gamma$ /AC、 $\gamma$ /ANC の TOC に比べ約 4 倍程度高い値を示した。この TOC の差は鉄粉含有に由来するのではないかと考えられる。

### 3.4 可溶性有機成分（ギ酸、酢酸、シュウ酸）の濃度

Table2 にギ酸、酢酸、シュウ酸の結果を示す。

アスファルトが存在していない照射試料 $\gamma$ /NC (3M 硝酸ナトリウム水溶液+0.1M 水酸化カルシウム水溶液) のギ酸濃度、酢酸濃度に比べアスファルトが存在する照射試料 $\gamma$ /AC (アスファルト+0.1M 水酸化カルシウム水溶液)、照射試料 $\gamma$ /ANC (アスファルト+3M 硝酸ナトリウム水溶液+0.1M 水酸化カルシウム水溶液)、照射試料 $\gamma$ /ANCF (アスファルト+3M 硝酸ナトリウム+0.1M 水酸化カルシウム+鉄粉) のギ酸濃度、酢酸濃度はともに上昇しており、アスファルトに対する $\gamma$ 線照射によりギ酸濃度、酢酸濃度が増加していることが考えられる。シュウ酸については、4照射試料とも同程度の値を示した。

しかし、加川らが行ったアスファルトを純水に浸けて照射した試料ではシュウ酸以外のギ酸、酢酸は検出されていない。このことから、アスファルトに接する水溶液がアルカリ性であるとギ酸、酢酸の濃度が上昇する傾向を示しているが、これは、 $\gamma$ 線照射によるアスファルトの劣化ではなく、本照射試料が高アルカリ性であるがためのアルカリ加水分解によるアスファルトの化学的劣化によるものと推測している。

照射試料 $\gamma$ /ANCF のギ酸濃度、酢酸濃度は照射試料 $\gamma$ /AC、 $\gamma$ /ANC のギ酸濃度、酢酸濃度に比べギ酸濃度で約 2 倍程度、酢酸濃度で約 10 倍程度高い値を示した。これは、鉄粉混入による何らかの影響によるものと考えられるが、原因については現時点では不明である。

### 3.5 ギ酸、酢酸、シュウ酸以外の可溶性有機成分の定性・定量

ギ酸、酢酸、シュウ酸以外の可溶性有機成分の分析試料前処理フローを Fig.2 に示す。分析は照射試料の濃縮物についてエステル化を行ない分析試料とした。

照射試料 $\gamma$ /AC (アスファルト+0.1M 水酸化カルシウム水溶液)、照射試料 $\gamma$ /ANCF (アスファルト+3M 硝酸ナトリウム+0.1M 水酸化カルシウム+鉄粉) の可溶性有機成分の定性・定量結果を Table3、Table4 にそれぞれ示す。照射試料 $\gamma$ /AC で同定された成分は、主に高級カルボン酸類であった。照射試料 $\gamma$ /ANCF で同定された成分は、高級カルボン酸類およびフタル酸エステル類が検出されているが、フタル酸エステル類は分析試料を保管していたガラス瓶の蓋部の樹脂より溶出した可能性も推測できる。しかし、照射試料 $\gamma$ /NC (3M 硝酸ナトリウム水溶液+0.1M 水酸化カルシウム水溶液)、照射試料 $\gamma$ /ANC (アスファルト+3M 硝酸ナトリウム水溶液+0.1M 水酸化カルシウム水溶液) については可溶性有機成分に起因する成分は検出できなかった。

### 3.6 可溶性有機成分分子量

各照射試料中の可溶性有機成分の分子量を測定した結果を Fig.3～Fig.6 に示す。また、それぞれの照射試料の分子量分布を下表に示す。

照射試料 $\gamma$ /ANCF（アスファルト+3M 硝酸ナトリウム+0.1M 水酸化カルシウム+鉄粉）の分子量分布で若干高分子量側が低いものの各照射試料とも大きな分子量分布の違いは確認できなかった。

照射試料	分子量分布
$\gamma$ /NC	59-764
$\gamma$ /AC	59-764
$\gamma$ /ANC	61-754
$\gamma$ /ANCF	59-564

(注) 表中の数値は質量スペクトルで検出されたイオンの質量数(M/Z)である。

### 3.7 亜硝酸イオン、硝酸イオン、アンモニウムイオンの定量分析

Table2 に亜硝酸イオン、硝酸イオン、アンモニウムイオンの結果を示す。

硝酸ナトリウムが存在していない照射試料 $\gamma$ /AC（アスファルト+0.1M 水酸化カルシウム水溶液）でも、亜硝酸イオン、硝酸イオンが低濃度ながら検出された。この原因については下表からもわかるように、アスファルト中には窒素が0.5wt%程度含まれており、この窒素が放射線により亜硝酸イオンなどに変化したものと推定する。

また、照射試料 $\gamma$ /ANCF は照射試料 $\gamma$ /ANC、照射試料 $\gamma$ /NC に比べ亜硝酸イオン、硝酸イオンともに少なく検出された。この原因については、照射試料 $\gamma$ /ANCF 中の鉄イオンと亜硝酸イオン、硝酸イオンが酸化還元反応やイオン交換などの何らかの反応により亜硝酸イオン、硝酸イオンのイオン形態が変化して検出されなかったのではないかと推測している。

尚、アンモニウムイオンについては、全てのサンプルで検出下限値未満となった。

【アスファルトの有機元素組成】

元素	wt%
C	84.5
H	10.2
N	0.5
S	3.8
O	1.0

石油学会規格、JPI-5S-22-83「アスファルトのカラムクロマトグラフィーによる組成分析法」に準じて実施<sup>(4)</sup>

## 4. おわりに

本試験結果からアルゴンガス雰囲気下での $\gamma$ 線によるアスファルトの放射線劣化（アスファルトの吸収線量 10MGy）の影響により溶出する TOC は約 70mg/dm<sup>3</sup>、可溶性有機物のギ酸で約 50mg/dm<sup>3</sup>、酢酸で約 30mg/dm<sup>3</sup>、シュウ酸で約 2mg/dm<sup>3</sup>であることが確認できた。

本試験結果と本試験と類似した試験である Van Loon ら<sup>(5)</sup>、Valcke ら<sup>(6)</sup>の結果を比較し、本試験結果の影響度について検討した。Van Loon らは $\gamma$ 線によるアスファルト劣化試験を実施し、アルカリ領域において Cu<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>及び UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>と劣化生成物との錯形成は生じにくいことを示している。Van Loon らが実施した試験では TOC 濃度が最大で 10.1mg/dm<sup>3</sup>であり、本試験結果より低い値を示している。しかし、Van Loon らはアスファルトの吸収線量を 6.0MGy と本試験より低いアスファルトの吸収線量で実施している。一般に有機物は放射線に非常に影響されやすく、その影響は、強く線量率に依存する<sup>(6)</sup>ため、本試験のアスファルトの吸収線量 10MGy で実施すれば多少 TOC は高くなると考えられ Van Loon らの TOC 濃度は本試験結果より若干低い程度と言える。Valcke らは、Eurobitum の放射線分解の劣化生成物の影響を Pu と Am を用いた試験により実施し、Boom Clay 間隙水中の Pu と Am 溶解度は増加しなかったことを示し、Eurobitum の放射線分解の劣化生成物の存在が Boom Clay タイプの廃棄物処分場の性能に影響しないと結論している。Valcke らが Pu と Am の溶解度を測定した時の可溶性有機物のギ酸、酢酸、シュウ酸の濃度はそれぞれ、129mg/dm<sup>3</sup>、393mg/dm<sup>3</sup>、184mg/dm<sup>3</sup>と本試験結果より高い値を示している。本試験結果より高い濃度であるギ酸、酢酸、シュウ酸が存在しても Pu と Am 溶解度は増加しなかったことが示されている。これら両名の劣化生成物の結果と本試験結果の比較から、本試験結果の濃度であれば、劣化生成物と核種の錯形成による核種の溶解度の増加といった、 $\gamma$ 線によるアスファルトの放射線劣化による可溶性有機成分の影響は限定的と考えられる。

また、硝酸イオンの存在する照射試料と硝酸イオンの存在しない照射試料の TOC、ギ酸、酢酸、シュウ酸濃度、可溶性有機成分の分子量分布を比較しても大きな違いはなく、アスファルト固化体の放射線劣化による硝酸塩の影響もほとんどないと推測できる。

これらの結果を考慮すると処分環境においてアスファルトの放射線劣化は起きにくく、 $\gamma$ 線劣化により生成させる劣化生成物に伴う核種の溶解度に及ぼす影響は限定的と考えられる。

参 考 文 献

- (1) 核燃料サイクル開発機構, 電気事業連合会共同作業チーム:  
TRU 廃棄物処分概念検討書, JNC TY1400 2000-001 (2000)
- (2) 加川昭夫, 須黒寿康, 福本雅弘: アスファルトから浸出する可溶性有機成分に関する評価試験(4) - 大気雰囲気アスファルト浸出試験及び放射線照射試験での可溶性有機成分の調査研究 -, PNC ZN8410 96-256 (1996)
- (3) 大木道則他: 化学大辞典, 初版, 東京化学同人, P2211 (1989)
- (4) 石油学会: 石油学会規格[JIP-5S-22-83], アスファルトのカラムクロマトグラフィーによる組成分析法 (1983)
- (5) L.R. Van Loon et al.: Complexation of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , and  $\text{UO}_2^{2+}$  by Radiolytic Degradation Products of Bitumen, PSI Bericht Nr.66 (1990)
- (6) E.Valcke et al.: The effect of radiolytic degradation products of Eurobitum on the solubility and sorption of Pu and Am in Boom Clay, 24<sup>th</sup> Symposium on the Scientific Basis for Nuclear Waste Management, MRS2000, to be published.

Table1 アスファルトの $\gamma$ 線照射試験条件

項目	条件
照射線源	$^{60}\text{Co}$ $\gamma$ 線
アスファルト	ブローンアスファルト
アスファルトの吸収線量	10MGy (10MGyはアスファルト固化体の10 $\mu$ yの吸収線量に相当)
照射セル内温度	室温
水溶液作製 イオン交換水	脱気済みイオン交換水 (雰囲気制御グローブボックス内で24hアルゴンガスにてバブリングし作製)
固液比 (g/cm <sup>3</sup> )	1 (アスファルト) : 20 (試薬溶解液)
照射試料調整雰囲気	アルゴンガス (雰囲気制御グローブボックス内 (酸素濃度 1ppm 以下))
照射試料	<p>① <math>\gamma</math>/NC  3M 硝酸ナトリウム水溶液  0.1M 水酸化カルシウム水溶液 } (500cm<sup>3</sup>)</p> <p>② <math>\gamma</math>/AC  アスファルト(25g)  0.1M 水酸化カルシウム水溶液(500cm<sup>3</sup>)</p> <p>③ <math>\gamma</math>/ANC  アスファルト(25g)  3M 硝酸ナトリウム水溶液  0.1M 水酸化カルシウム水溶液 } (500cm<sup>3</sup>)</p> <p>④ <math>\gamma</math>/ANCF  アスファルト(25g)  3M 硝酸ナトリウム水溶液  0.1M 水酸化カルシウム水溶液 } (500cm<sup>3</sup>)  鉄粉(10g)</p>
容器 (1)	ガラス容器
容器 (2)	SUS304 製容器 (容器 (1) の収納容器)



Table2  $\gamma$ 線照射試料の測定結果

測定項目		$\gamma$ /NC	$\gamma$ /AC	$\gamma$ /ANC	$\gamma$ /ANCF
pH	照射前	12.83	12.30	12.94	12.47
	照射後	12.76	12.37	12.72	12.67
Eh (mV vs.SHE)	照射前				-245
	照射後				+36
TOC(mg-C/dm <sup>3</sup> )		5.5	15.0	17.7	69.7
Formic acid(mg/dm <sup>3</sup> )		10.7	32.3	26.9	50.6
Acetic acid(mg/dm <sup>3</sup> )		<1.0	3.2	2.9	27.5
Oxalic acid(mg/dm <sup>3</sup> )		<1.0	1.4	<1.0	<1.0
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg/dm <sup>3</sup> )		34000	16.2	32000	4300
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/dm <sup>3</sup> )		117000	18.1	133000	9700
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/dm <sup>3</sup> )		<5	<5	<5	<5

Table3  $\gamma$ /AC の定性・定量結果

【単位：mg/dm<sup>3</sup>】

ピーク No.	同定結果	定量値
1	2,5-dibutyl Thiophene (推定)	※<0.01
2	Phosphoric acid tributyl ester (TBP)	※ 0.01
3	Tetradecanoic acid methyl ester	<0.01
4	Pentadecanoic acid methyl ester	<0.01
5	4-ethy-Tetradecane	※<0.01
6	Hexadecanoic acid methyl ester	0.09
7	Dibutyl phthalate (DBP)	※ 0.02
8	不明	※<0.01
9	Heptadecanoic acid methyl ester	<0.01
10	Octadecanoic acid methyl ester	0.06
11	Hexanedioic acid mono(2-ethylhexyl)ester (推定)	※<0.01
12	1,2-Benzenedicarboxylic acid diheptyl ester (推定)	※<0.01
13	Di-n-octyl phthalate (DOP)	※ 0.08
14	(Z)-13-Docosenoic acid methyl ester (推定)	※<0.01

・ 定量下限値：0.01mg/dm<sup>3</sup>

(注) ※を付記した物質の定量値は Hexadecanoic acid methyl ester 換算で表示

[換算方式]

$$\text{換算値} = \frac{\text{各成分の GC/MS で得られた面積値} \times 44.9 \text{mg/dm}^3}{\text{標準試料(Hexadecanoic acid methylester)の面積値(41362160)} \times 40}$$

44.9mg/dm<sup>3</sup> : 標準試料(Hexadecanoic acid methylester)の濃度

40 : 試料の濃縮率

Table4  $\gamma$ /ANCF の定性・定量結果【単位：mg/dm<sup>3</sup>】

ピーク No.	同定結果	定量値
1	N,N'-bis(1-methylethyl)1,4-Benzenediamine (推定)	※ 0.10
2	Butylated Hydroxytoluene (BHT)	※ 0.32
3	6-Ethoxy-1,4-dimethoxynaphthalene (推定)	※ 0.12
4	Eyhanone,1-(7-hydroxy-5-methoxy-2,2-dimethyl-2H-1-benzopyron-8-yl)(推定)	※ 0.04
5	Phosphoric acid tributyl ester	※ 0.04
6	Heptadecane	※ 0.06
7	Tetradecanoic acid methyl ester	0.11
8	Octadecane	※ 0.04
9	Pentadecanoic acid methyl ester	0.06
10	11-Hexadecenoic acid methyl ester	※ 0.12
11	Hexadecanoic acid methyl ester	0.46
12	Dibutyl phthalate	※ 0.18
13	Eicosane	※ 0.03
14	Heptadecanoic acid methyl ester	※ 0.03
15	7-Octadecenoic acid methyl ester	※ 0.05
16	Octadecenoic acid methyl ester	0.14
17	Eicosanoic acid methyl ester	0.02
18	Hexanedioic acid bis(2-ethylhexyl)ester (推定)	※ <0.01
19	不明	※ 0.03
20	Heneicosanoic acid methyl ester	0.01
21	不明	※ 0.02
22	9,10-dichloro-Octadecanoic acid methyl ester (推定)	※ 0.01
23	Bis(2-ethylhexyl)phthalate	※ 0.42
24	Tetracosanoic acid methyl ester	※ 0.02
25	(Z)-13-Docosenoic acid methyl ester(推定)	※ 0.02
26	Squalene(推定)	※ 0.15
27	Docosanedioic acid dimethyl ester	※ 0.03
28	不明	※ 0.02

・ 定量下限値：0.01mg/dm<sup>3</sup>

(注) ※を付記した物質の定量値は Hexadecanoic acid methyl ester 換算で表示  
換算方式は表 3 下部 (注) に記載した換算式を使用して算出

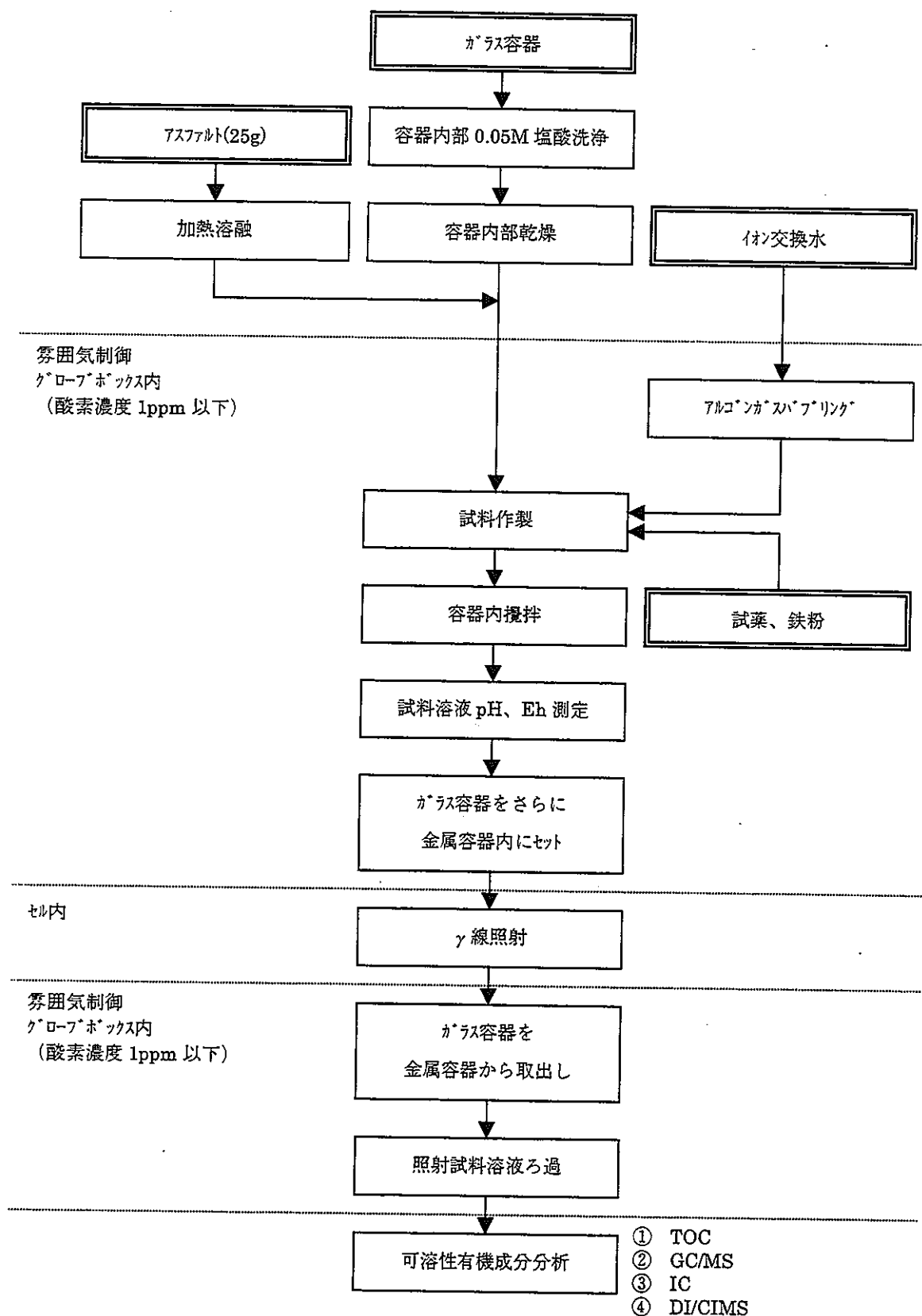


Fig.1 試験手順

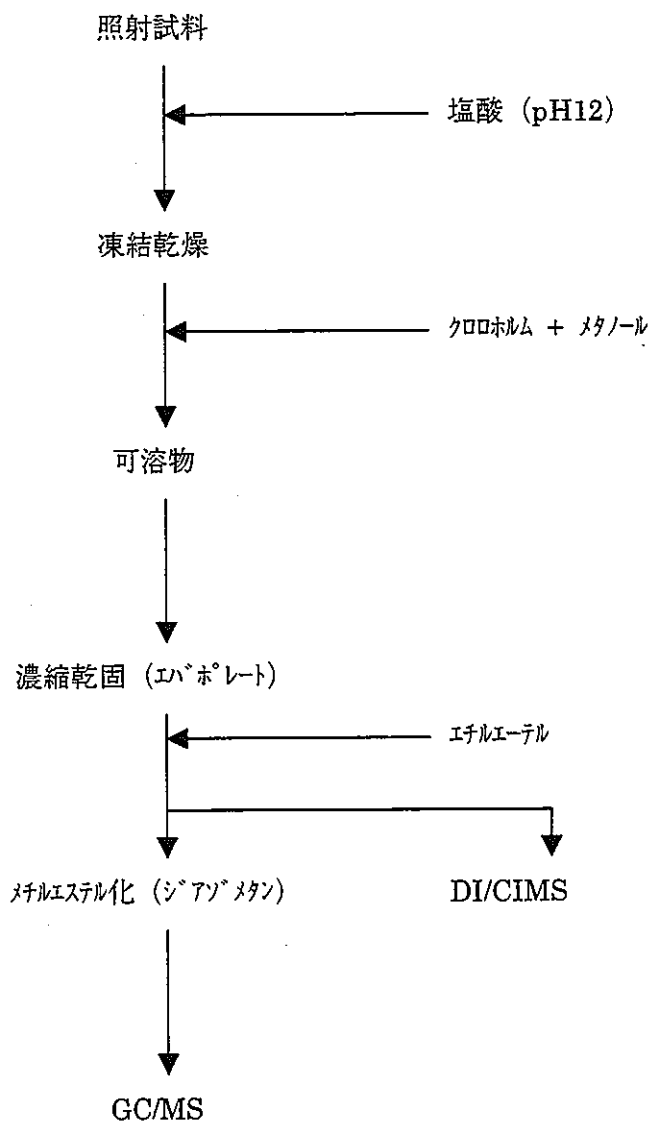
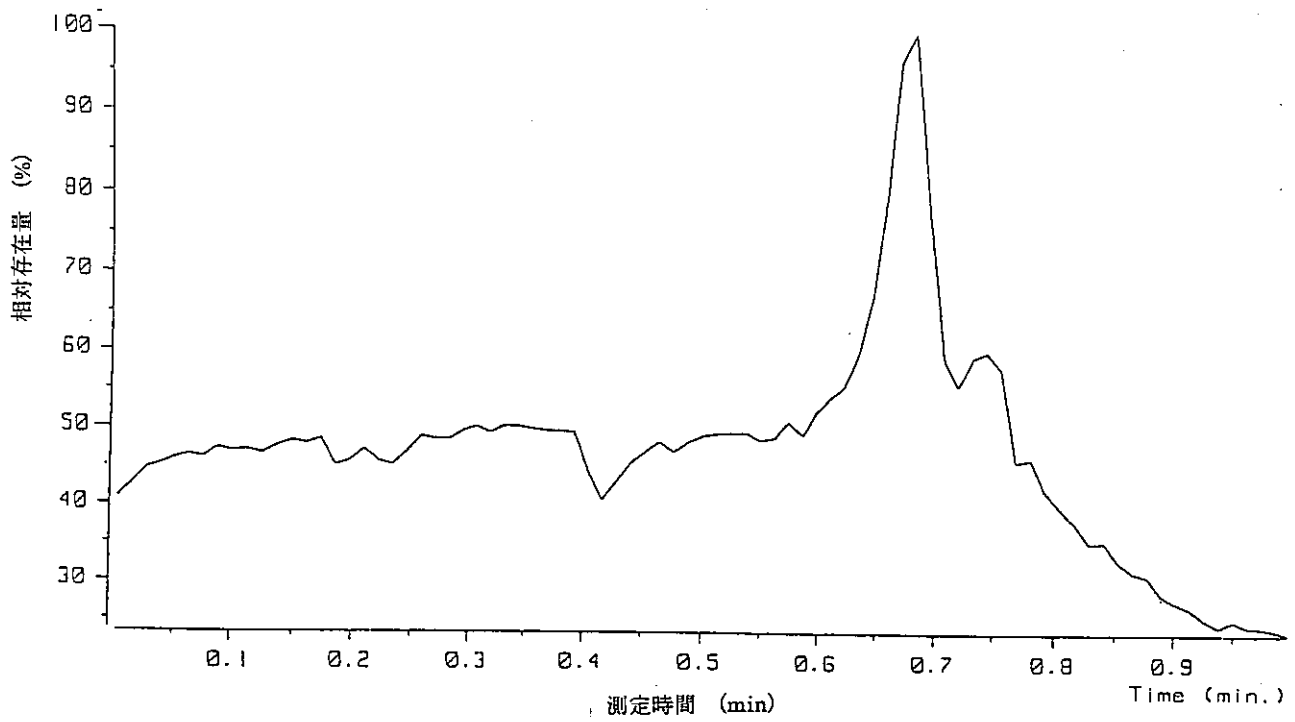


Fig.2 分析試料前処理フロー

[TIC] Sample:  $\gamma$ /NC



[Mass Spectrum] RT:0.66min

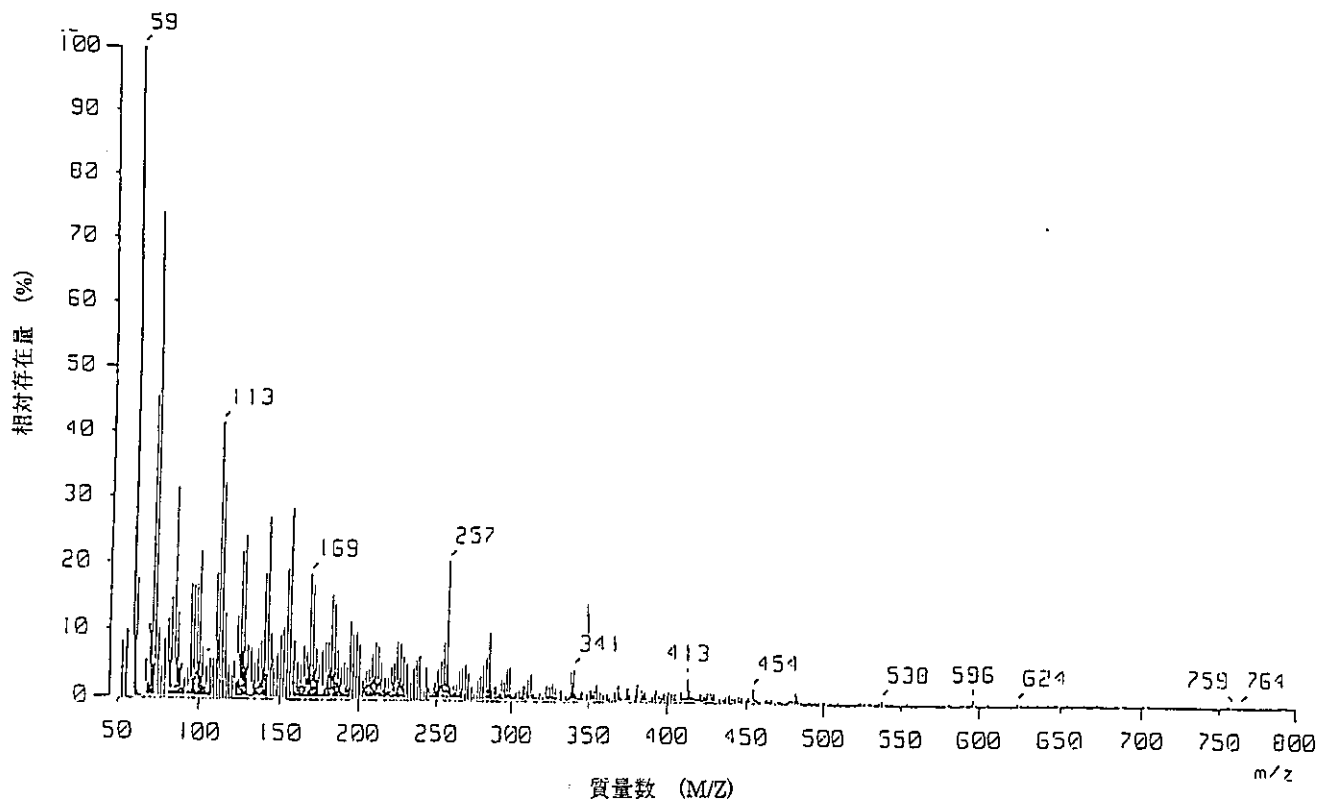
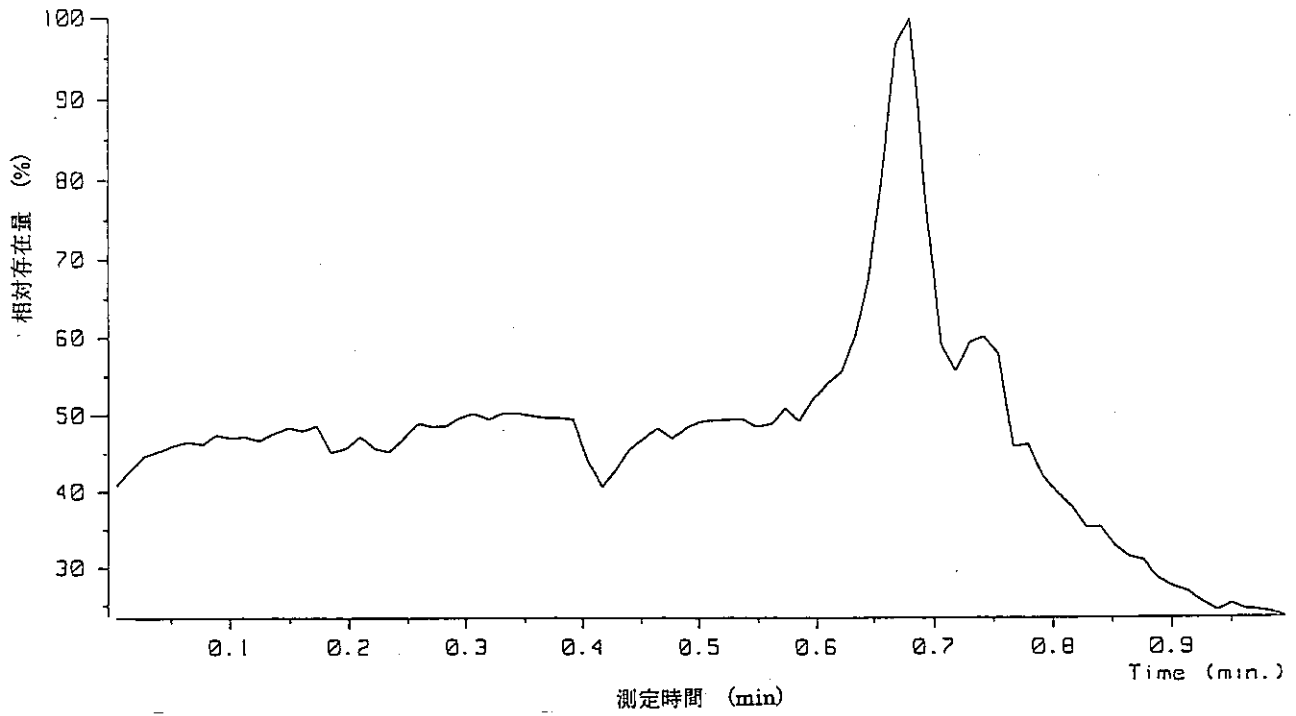


Fig.3  $\gamma$ /NC の分子量測定 (DIMS)

[TIC] Sample:  $\gamma$ /AC



[Mass Spectrum] RT:0.66min

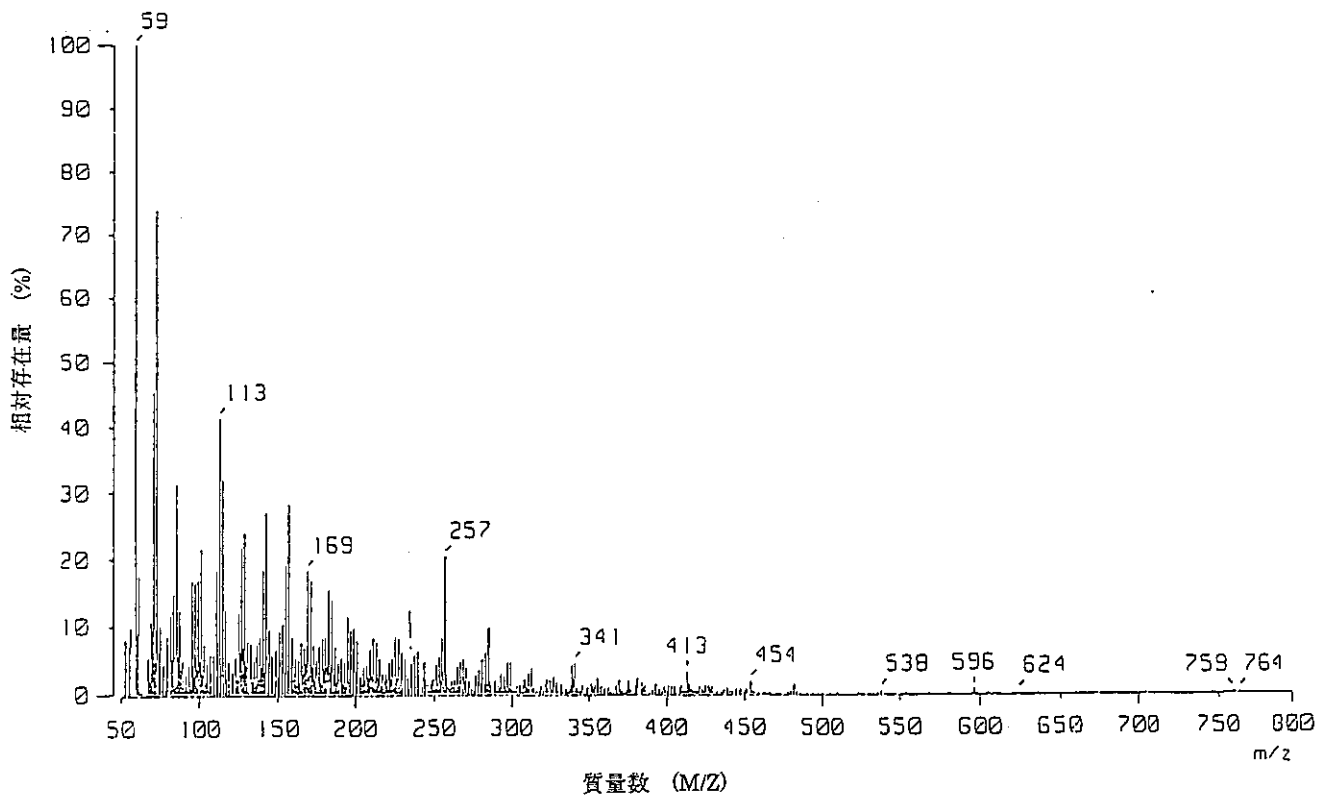


Fig.4  $\gamma$ /AC の分子量測定 (DIMS)

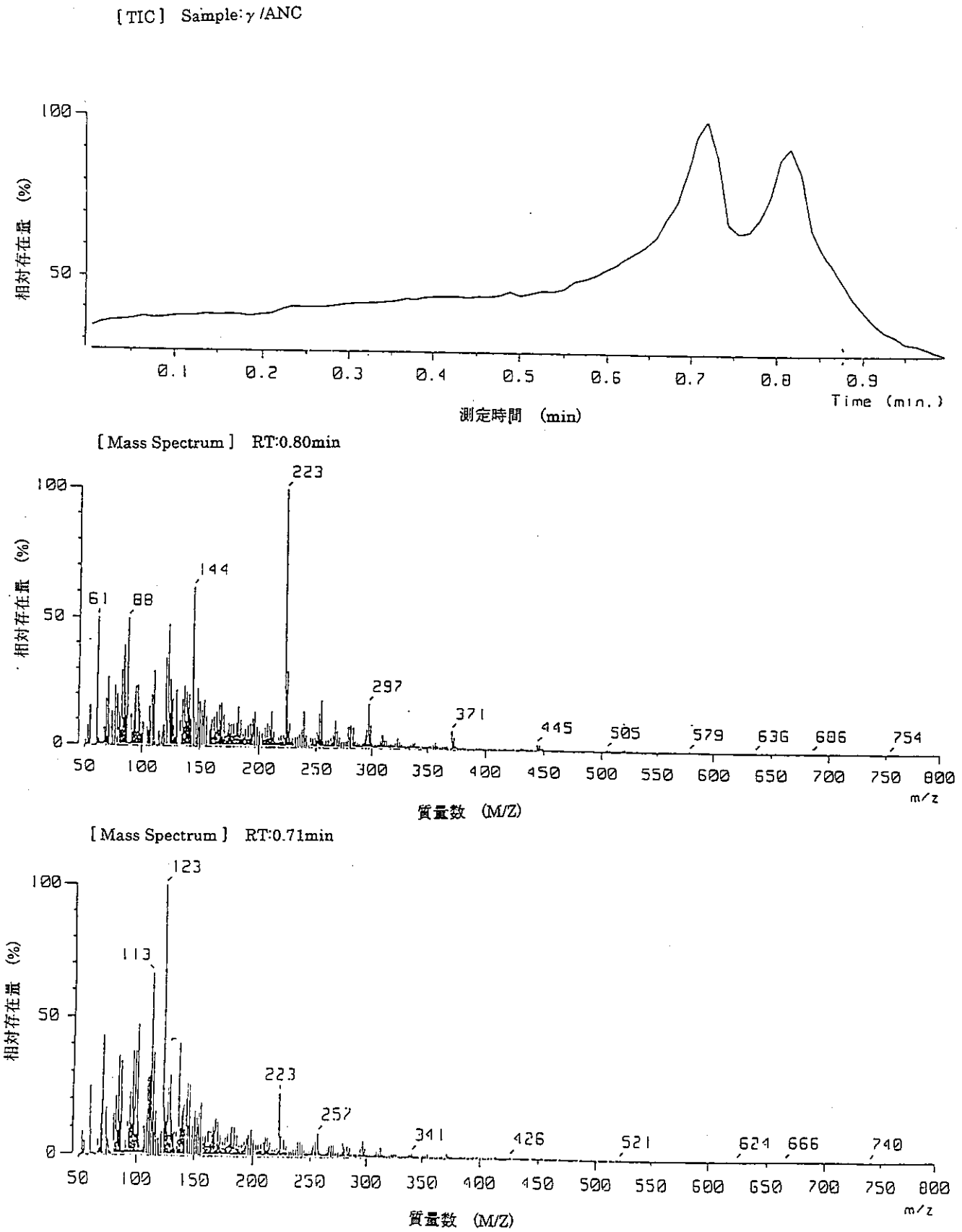
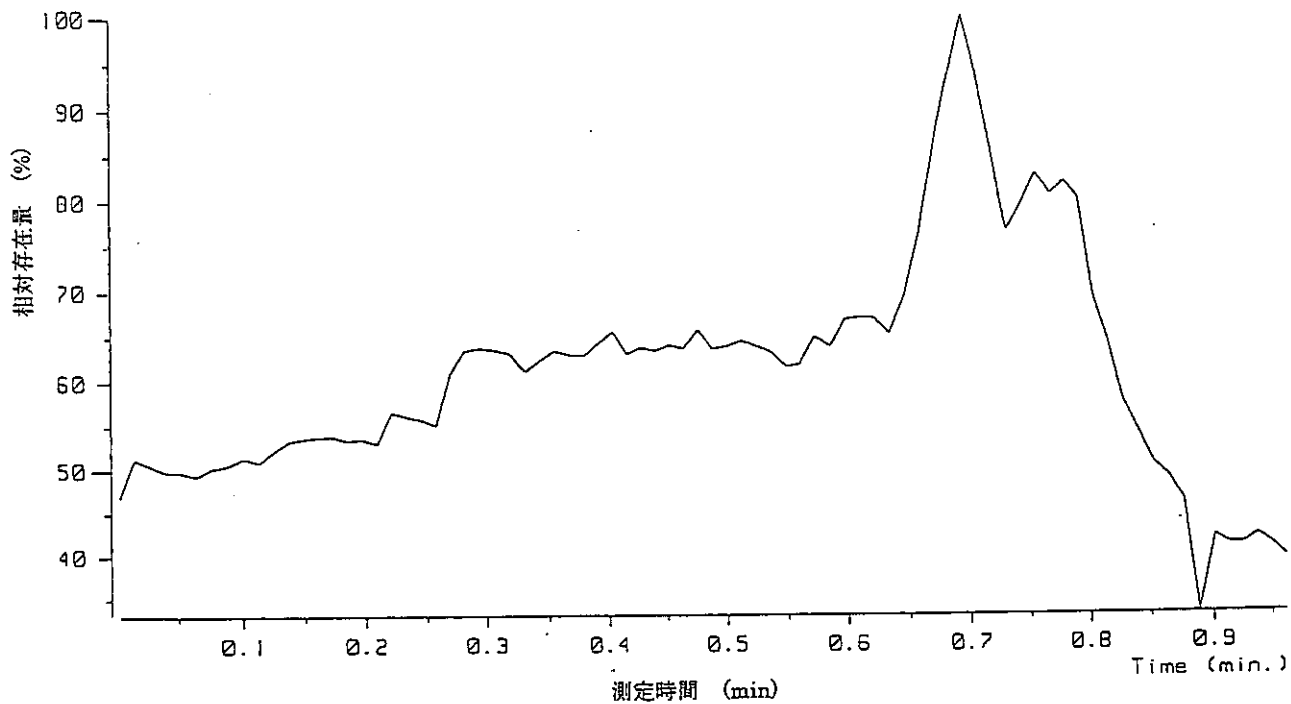


Fig.5  $\gamma$ /ANC の分子量測定 (DIMS)



[TIC] Sample:  $\gamma$ /ANCF



[Mass Spectrum] RT:0.69min

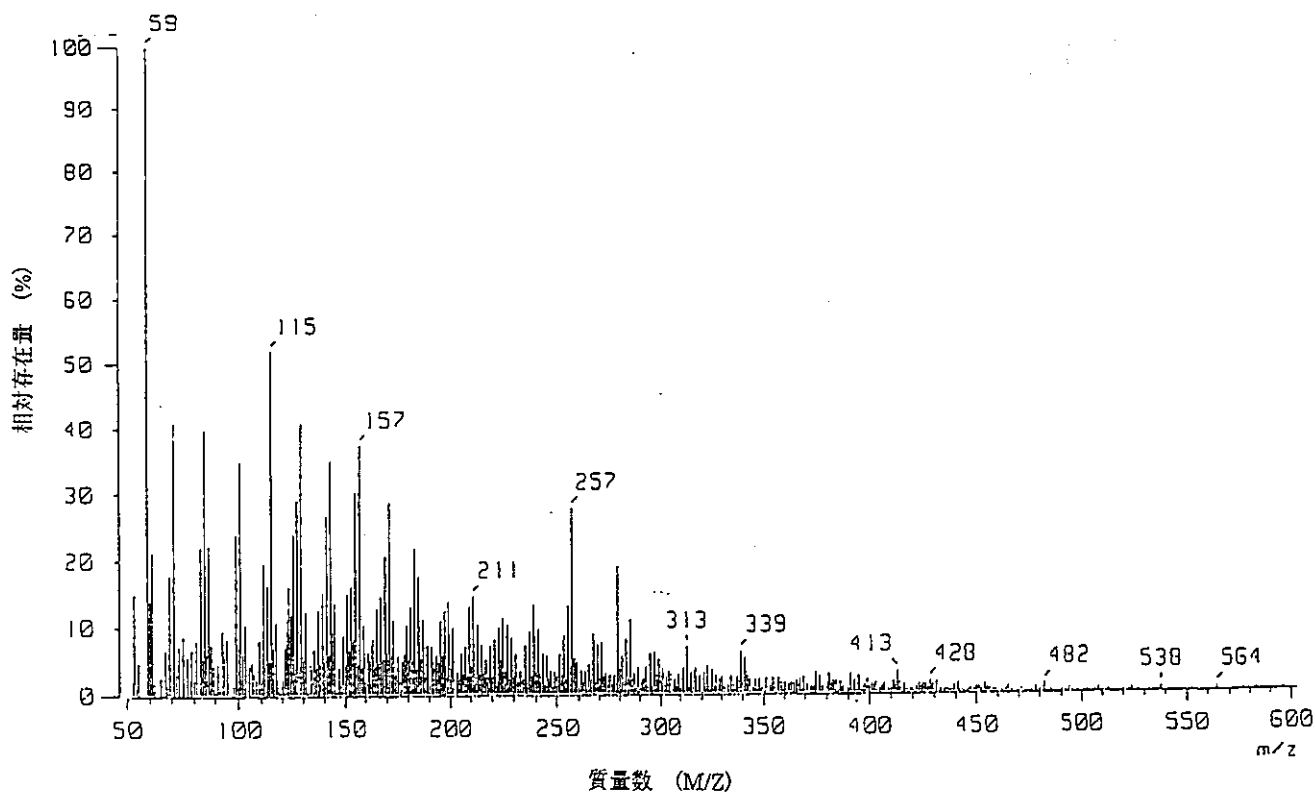


Fig.6  $\gamma$ /ANCF の分子量測定 (DIMS)