

易溶性核種の挙動及びアスファルト の微生物分解挙動に関する研究(II)

— 概 要 書 —

(動力炉・核燃料開発事業団 研究委託内容報告書)

技 術 資 料		
開示区分	レポ ー ト No.	受 領 日
ㄗ	J1564 97-002	97.8.26
この資料は技術管理室保存資料です 閲覧には技術資料閲覧票が必要です 動力炉・核燃料開発事業団 技術協力部技術管理室		

1997年3月

財団法人 産業創造研究所

この資料は、動燃事業団の開発業務を進めるため、特に限られた関係者だけに開示するものです。ついては、複製、転載、引用等を行わないよう、また第三者への開示又は内容漏洩がないよう管理して下さい。また今回の開示目的以外のことには使用しないよう特に注意して下さい。

本資料についての問合せは下記に願います。

〒319-11 茨城県那珂郡東海村村松 4 - 33

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所

技術開発推進部 技術管理室

易溶性核種の挙動及びアスファルト の微生物分解挙動に関する研究(Ⅱ)

—概要書—

(動力炉・核燃料開発事業団 研究委託内容報告書)

1997年3月

財団法人 産業創造研究所

易溶性核種の挙動及びアスファルトの微生物分解挙動に関する研究(II)

九石正美*、長谷川裕*、池田泰久*、熊谷幹郎*、林 孔華**、川上 泰**

要 旨

TRU廃棄物の一つであるアスファルト固化体には、地下水に対して溶けやすい長半減期核種のヨウ素129を含むため、ヨウ素のアスファルト固化体からの浸出挙動を把握した。また、アスファルト固化体の長期耐久性評価の観点から微生物の共存によるアスファルトの分解挙動について評価を行った。実施項目は以下の4項目である。

(1) 収着データベースの作成

- ・これまでにを行ったヨウ素収着試験結果158レコードをデータベースに登録した。
- ・同様にヨウ素収着に関する文献調査結果210レコードをデータベースに登録した。
- ・同様に炭素収着に関する文献調査結果67レコードをデータベースに登録した。
- ・ヨウ素及び炭素を除く18核種についてJICST文献検索を行った。

収着データベースの作成の一環として以下の吸着試験を実施した。

- ・ハイドロタルサイト (HT) のヨウ素吸着は、炭酸イオン濃度が増大すると低下した。
- ・セメント間隙水中でのHTのヨウ素吸着も高アルカリのために低下した。

(2) アスファルト固化体からのヨウ素等の浸出挙動の検討

- ・アスファルトからの核種浸出は、添加した化合物の種類には依存せずに、充填量に比例した。
- ・アスファルトのみではほとんど膨潤しないが、固化体は浸漬期間を通じて膨潤した。
- ・核種の浸出速度は浸漬時間の平方根に比例した。その速度からセメント間隙水中でも200ℓドラム缶の実固化体は約1000年で90%の核種が溶出すると予測された。
- ・模擬セメント間隙水であるCa(OH)₂溶液中で、核種の浸出速度は蒸留水中より低下したが、NaOH溶液中ではむしろ増大した。

(3) 微生物活動によるアスファルトの劣化挙動の調査

- ・手賀沼から高いアスファルト分解能を持つ菌を分離した。
- ・好気条件において、微生物のアスファルト分解に伴って培養液中に粉末状のアスファルトが溶出された。その溶出された粉末状のアスファルトを微生物の分解物として考慮した。しなかった場合、最大分解速度はそれぞれ160と423g/m²・yearであった。
- ・好気条件下におけるアスファルトの最大分解速度は約10g/m²・yearであった。

(4) アスファルト分解によって生じる有機物の確認

- ・好気条件下において、B6微生物のアスファルト分解に伴って培養液のDOCが急に増え、最終的に367ppmに達した。
- ・脱窒条件下において、菌ある・なしに関わらず培養前後のDOC変化が少なかった。

本報告書は、(財)産業創造研究所が動力炉・核燃料開発事業団の委託により実施した研究内容結果である。

契約番号：080D0288

事業団担当部課室：環境技術開発部 地層処分開発室 石川博久

*：原子力化学工学センター、**：生物学研究部

A Study on Behavior of Soluble Radioactive Species and Biodegradation of Bituminized
Radioactive Waste (II)Masami Sazarashi*, Yutaka Hasegawa*, Yasuhisa Ikeda*, Mikio Kumagai*,
Kong-hua Lin**, Yasusi Kawakami**

Bituminized TRU wastes are known to contain ^{129}I which has a long half-life and is soluble in groundwater. Therefore, we have examined the leaching properties of ^{129}I from such wastes. Furthermore, we have evaluated the biodegradation from the standpoint of long durability of the bituminized TRU wastes. The results are summarized as follows:

(1) Preparation of data base for sorption

- Data of 158 obtained from sorption experiments of iodine species carried out in IRI were registered on data base.
- Data of 210 obtained from papers for the sorption of iodine species were registered on data base.
- Data of 67 obtained from papers for the sorption of carbonate species were registered on data base.
- Literature survey for sorption of 18 nuclides was carried out.

(2) Adsorption experiments of I^- ions

- Adsorption of I^- ions on hydrotalcite decreases with an increase in $[\text{CO}_3^{2-}]$.
- Adsorption of I^- ions on hydrotalcite was found to decrease in cementitious pore solution. This is due to the competition between I^- and OH^- ions in the adsorption on hydrotalcite.

(3) Leaching behavior of I^- ions from bituminized wastes

- The amount of leaching nuclides is proportional to the amount of packed materials without depending on the kinds of added compounds.
- Neat bitumen does not swell with immersing, while the bitumen containing waste compounds swells with an increase in immersing time.
- The leaching rate of nuclides was found to be proportional to the root of immersing time. From the leaching rate, the 90 % of nuclides containing in 200 l drum is expected to be leached within 1000 years.
- The leaching rate of nuclides in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution as simulated pore water is slower than that in distilled water and larger than that in NaOH solution.

(4) Evaluation of the maximum biodeterioration rate of bitumen

- Novel microbes (Tega) are isolated from Teganuma. Among the microbes we have tested so far, the Tega microbes have the highest ability to degrade bitumen.
- At pH 9, the maximum aerobic biodeterioration rate of bitumen by Tega microbes is $423 \text{ g/m}^2 \cdot \text{year}$, while bitumen is almost not deteriorated by the microbes at pH 11.
- In the anaerobic condition with KNO_3 as an electron acceptor, the maximum biodeterioration rate of bitumen is $10 \text{ g/m}^2 \cdot \text{year}$.

(5) Identification of DOC production during biodeterioration of bitumen

- Under the aerobic condition, biodeterioration of bitumen results in increase the DOC to 367 ppm, while DOC level is not significant change under the denitrifying condition.

Work performed by Institute of Research and Innovation under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

Contract No. : 080D0288

PNC Liaison : Waste Technology Development Division, Geological Isolation Technology Section, Hirohisa Ishikawa.

*: IRI, Nuclear Chemistry and Chemical Engineering Center. **: IRI, Biotechnology Section.

目 次

1. まえがき	1
2. 易溶性核種の挙動に関する研究	3
2. 1 収着データベースの作成	3
2. 2 ヨウ素吸着試験	4
2. 2. 1 ハイドロタルサイトのヨウ素吸着能	4
2. 2. 2 活性炭のヨウ素吸着能	6
2. 3 アスファルト固化体からヨウ素等の浸出試験	7
2. 3. 1 昨年度の継続試験	7
2. 3. 2 アスファルト溶出機構検討試験	10
3. 微生物によるアスファルトの分解挙動に関する研究	13
3. 1 微生物によるアスファルト劣化挙動の調査	13
3. 1. 1 新たにアスファルト分解微生物の分離	13
3. 1. 2 アスファルト最大分解速度の調査	13
3. 2 アスファルト分解によって生じる有機物の確認	19
3. 2. 1 好気条件におけるアスファルト分解によって生じる有機物の確認	19
3. 2. 2 嫌氣的にアスファルト分解によって生じる有機物の確認	20

1. まえがき

TRU廃棄物の一つであるアスファルト固化体には、地下水に対して溶けやすい長半減期核種の ^{129}I を含むため、ヨウ素のアスファルト固化体からの浸出挙動を把握する。また、アスファルト固化体の長期耐久性評価の観点から微生物の共存によるアスファルトの分解挙動について評価を行う。実施項目は以下の4項目とし、それぞれの概要を述べる。

(1) 収着データベースの作成

地層中からTRU廃棄物処分場に浸入した地下水は人工バリア材であるセメント系材料の影響を受けて高アルカリの地下水となって再び地層中に放出される。ここでは、セメント平衡水環境を含む高アルカリ性環境で取得された岩石、天然鉱物及び人工吸着材等へのI、Cの収着試験を実施した文献を対象に収着データベースを作成する。

以下に示すI、C以外の核種については収着試験を実施した文献を対象に分配係数データを整理する。

対象核種：Ni、Se、Sr、Zr、Nb、Mo、Tc、Sn、Cs、Sm、U、Np、Pu、Am、Cm、Th、
Ra、Pb

(2) アスファルト固化体からのヨウ素等の浸出挙動の検討

昨年度はヨウ素、セシウム、硝酸ナトリウムをドーブした模擬アスファルト固化体を作製し、その固化体を用いて常温・常圧下での浸出試験を実施した。その結果、本模擬固化体からのCs、I、Na、 NO_3 の初期浸出率はそれらの含有量に依存せず、 10^{-3}cm/day のオーダーであり、含有するヨウ素の90%が溶出する期間は約30年と推定された。

今年度は浸出期間170日以上での浸出試験を実施し、前年度の結果と比較してヨウ素等の浸出率の傾向を確認する。

(3) 微生物活動によるアスファルトの劣化挙動の調査

微生物が処分されたアスファルト固化体を分解することにより、アスファルトの重量・体積変化が生じ、処分場が変形した場合、人工バリア材の核種移行抑制能が損なわれる可能性がある。

今年度は大気下における好気性菌によるアスファルトの最大分解速度及び嫌気性雰囲気（硝酸塩存在）における嫌気性菌によるアスファルトの最大分解速度を調査することにより、アスファルトの重量変化の最大値を推測する。

(4) アスファルト分解によって生じる有機物の確認

微生物のアスファルト分解により生じた有機物が地下水中に溶解し、廃棄物から浸出した核種と錯体を形成することにより核種の溶解度を高める可能性がある。

今年度は好気性・嫌気性雰囲気を実施した微生物のアスファルト分解試験後の試験液の溶解有機炭素量（DOC）を測定し、試験前後の溶液中のDOCを比較することにより、微生物のアスファルト分解によって溶液中に生じた有機物量を求める。

2. 易溶性核種の挙動に関する研究

2.1 収着データベースの作成

以下に示す核種を対象として、岩石、天然鉱物及び人工吸着材等への収着データベースの作成を進めている。

対象核種：I、C、Ni、Se、Sr、Zr、Nb、Mo、Tc、Sn、Cs、Sm、U、Np、Pu、Am、Cm、
Th、Ra、Pb

ヨウ素については、これまで行った試験結果及び文献調査結果をデータベースに登録した。吸着材としては、セメント及びベントナイトを含めた。

炭素については、これまで行った文献調査結果をデータベースに登録した。吸着材としては、セメント及びベントナイトを含めた。

ヨウ素及び炭素を除く18核種については、文献検索及び収集を行った。セメント及びベントナイトへの収着に関する文献は除外した。

2.1.1 データベース登録の規則

データベースにデータ登録の際の規則をまとめた。

2.1.2 ヨウ素収着試験結果の登録

1988年度から1996年度に行ったヨウ素収着試験結果をデータベースに登録した。登録したレコード数は158である。

2.1.3 ヨウ素に関する文献調査結果の登録

1988年度から1996年度に行ったヨウ素の収着に関する文献調査結果をデータベースに登録した。登録したレコード数は210である。

2.1.4 炭素に関する文献調査結果の登録

1993年度から1995年度に行った炭素の収着に関する文献調査結果をデータベースに登録した。登録したレコード数は67である。

2.1.5 ヨウ素及び炭素を除く18核種の文献検索及び収集

下記検索式により、日本科学技術情報センターJICSTの原子力情報ファイルNUCLENを

検索した。検索対象とした期間は、原子力情報ファイルの最初（1981年）から1996年度第5回更新までである。重複を除いて合計806件が得られた。これらのAbstractを読んで収集すべき文献432件を選定した。

- (1) (廃棄物処分に係わる用語) × (吸着+収着) × (核種)
- (2) (岩石+鉱物+人工バリア) × (吸着+収着) × (核種)
- (3) (データベース) × (吸着+収着)

2.2 ヨウ素吸着試験

2.2.1 ハイドロタルサイトのヨウ素吸着能

(1) 背景と目的

昨年度、焼成ハイドロタルサイト（HT）がヨウ素吸着能に優れていることを確認した。しかし、同時に炭酸イオンを多量に含むような地下水中では吸着能が低下することも確認された。そこで、本年度はコンクリートに混入して用いることを想定して、セメント間隙水中でのヨウ素吸着能を検討した。

(2) モルタル共存系ヨウ素吸着試験

a. 試験方法

セメント間隙水を模擬するために、図2.2.1のフロー図に示すように、モルタル粉末を共存させた系のヨウ素吸着試験を実施した。また、 NaHCO_3 - NaOH 緩衝液でpH調製も試みた。試験条件は以下の通り。

モルタル粉末調製法：OPCセメント、水セメント比67%、1ヶ月養生、

125 μm 以下に粉碎分級

吸着材 : 焼成ハイドロタルサイト

吸着方法 : バッチ式、液固比100ml/g、限外濾過で固液分離
(分子分画量10,000)

浸漬期間 : 7日

試験溶液 : $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 5 \times 10^{-2} \sim 10^{-3} \text{mol}/\ell$ 、 $\text{I}^- = 1.0 \times 10^{-4} \text{mol}/\ell$
(12.7ppm)

環境条件 : 大気密封系、室温

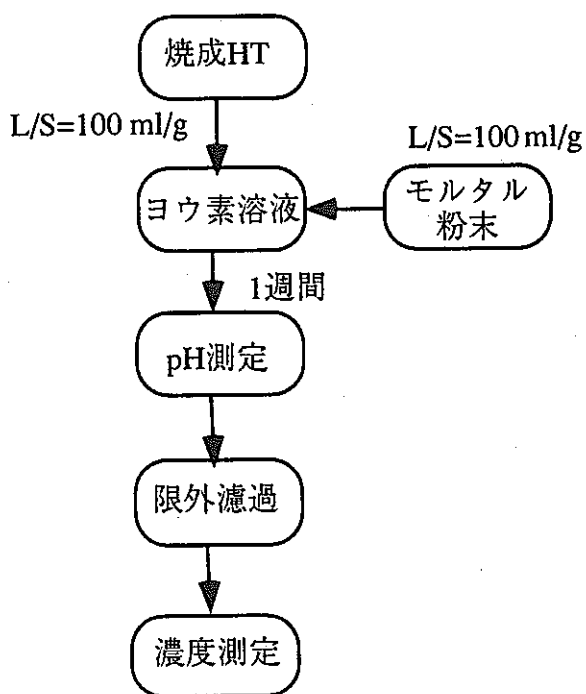


図2.2.1 モルタル共存系ヨウ素吸着試験フローシート

b. 試験結果と考察

試験結果を表2.2.1に示す。①～④が炭酸濃度依存性、⑤がブランクとしてHTを含まず、モルタルへの吸着を検討したものである。⑥⑦はヨウ素もHTも加えずに炭酸イオンの溶出を検討したものである。⑧は前項と同様に緩衝溶液によるヨウ素の吸着である。

表2.2.1 モルタル共存系焼成HTのヨウ素吸着特性

試料	最終pH	ヨウ素濃度(ppm)	Kd(ml/g)	CO ₃ ²⁻ (mol/l)
①Na ₂ CO ₃ =5×10 ⁻² mol/l、モルタル、HT	*12.84	*10.72	*10.7	1.71×10 ⁻³
②Na ₂ CO ₃ =10 ⁻² mol/l、モルタル、HT	12.83	7.72	63.8	2.82×10 ⁻⁴
③Na ₂ CO ₃ =10 ⁻³ mol/l、モルタル、HT	12.76	8.82	43.5	3.16×10 ⁻⁴
④蒸留水、モルタル、HT	12.67	***9.10	***33.2	6.03×10 ⁻⁴
⑤蒸留水、モルタル	*12.49	*11.39	*4.2	5.41×10 ⁻⁴
⑥**Na ₂ CO ₃ =5×10 ⁻² mol/l、モルタル	12.74	-	-	8.92×10 ⁻³
⑦**蒸留水、モルタル	11.74	-	-	3.38×10 ⁻⁴
⑧NaHCO ₃ =2.5×10 ² mol/l 緩衝液、モルタル、HT	12.60	***9.50	***27.6	5.38×10 ⁻⁴

吸着原液測定値I=12.7ppm、* : 吸着原液測定値I=11.9ppm
 ** : ヨウ素イオン無添加、*** : 吸着原液測定値I=12.1ppm

表より以下のことが分かる。

- ・ 炭酸イオンの添加の有無にかかわらず、モルタル共存下におけるHTのヨウ素のKdは数十のオーダーである。
- ・ ヨウ素はモルタルへはほとんど吸着しない。
- ・ モルタル中の炭酸イオンは低下しているが、それに見合うようなヨウ素の吸着は認められない。
- ・ モルタル添加系では緩衝溶液でもpHは低下せず、ヨウ素吸着能は他の炭酸イオン共存系と同様である。

以上のように、モルタル共存下では炭酸イオン濃度が低いにもかかわらず、ヨウ素吸着能が低いのは、セメント間隙水が高アルカリのためにOH⁻イオンと競争吸着になることまたは沈澱を生成する前に一部の炭酸イオンがHTの吸着サイトを埋めてしまうためと考えられる。

2.2.2 活性炭のヨウ素吸着能

(1) 背景と目的

OECD-NBAのヨウ素吸着データベースの中で大きなKdを示す物質に活性炭があったので、セメント間隙水中及び炭酸系地下水におけるヨウ素吸着特性について検討した。

(2) セメント間隙水中又は炭酸イオン共存系でのヨウ素吸着能

a. 試験方法

試験条件は以下の通り。

- 吸着材 : 活性炭素粉末 (和光特級試薬、そのまま使用)
- 試験方法 : バッチ式、液固比100ml/g、限外濾過で固液分離
(分子分画量10,000)
- 浸漬期間 : 4又は7日
- 試験溶液 : Na₂CO₃又はNaOHで調製、I⁻=1.0×10⁻⁴mol/ℓ (12.7ppm)
- 環境条件 : 大気密封系、室温

b. 試験結果と考察

pH依存性の結果を表2.2.2に示す。活性炭は中性領域ではヨウ素を良く吸着するが、アルカリ領域では低下する。したがって、pH=12程度のセメント間隙水中での

ヨウ素吸着は難しいと考えられる。次に、炭酸イオン共存系の試験結果を表2.2.3に示す。 $\text{Na}_2\text{CO}_3=10^{-4}\text{mol/l}$ 程度の中性領域地下水であるなら、十分使用できるが、それ以上高濃度では吸着能が低下する。

表2.2.2 活性炭のヨウ素吸着能pH依存性

Sample	最終pH	試験液ヨウ素濃度測定値(ppm)	分離液ヨウ素濃度測定値(ppm)	Kd (ml/g)
① 蒸留水	5.44	11.87	0.11	1.07×10^4
① 蒸留水	5.47	〃	0.13	9.03×10^3
②アルカリ溶液	11.16	12.42	11.56	7.4
②アルカリ溶液	11.27	〃	11.57	7.3

表2.2.3 活性炭のヨウ素吸着能炭酸濃度依存性

試料	最終pH	ヨウ素濃度(ppm)	Kd(ml/g)	CO_3^{2-} (mol/l)
$\text{Na}_2\text{CO}_3=10^{-2}\text{mol/l}$ 、*AC	9.95	10.12	19.8	1.26×10^{-2}
$\text{Na}_2\text{CO}_3=10^{-3}\text{mol/l}$ 、*AC	7.36	3.27	271	8.92×10^{-4}
$\text{Na}_2\text{CO}_3=10^{-4}\text{mol/l}$ 、*AC	5.86	0.751	1510	2.08×10^{-5}
$\text{NaHCO}_3=2.5 \times 10^{-2}\text{mol/l}$ 緩衝液、*AC	9.00	8.01	51.3	2.67×10^{-2}

* : Active Carbon, 吸着原液測定値 $\Gamma=12.1\text{ppm}$

2.3 アスファルト固化体からヨウ素等の浸出試験

2.3.1 昨年度の継続試験

(1) 背景と目的

昨年度はヨウ素、セシウム、硝酸ナトリウムをドープした模擬アスファルト固化体を作製し、その固化体を用いて常温・常圧下での浸出試験を実施した。その結果、本模擬固化体からのヨウ素、セシウム、硝酸ナトリウムの初期浸出率はそれらの含有量に依存せず 10^{-3}cm/day のオーダーであり、含有するヨウ素の90%が溶出する期間は約30年と推定された。今年度も引き続き浸出試験を実施し、前年度の結果と比較してヨウ素等の浸出率の傾向を確認する。

(2) 試験方法

昨年と同様に蒸留水及びpH=12調製水 ($\text{Ca}(\text{OH})_2=0.01\text{M}$) 1ℓに浸漬放置した(25℃恒温、大気下密封保管)。

(3) 浸出試験結果

a. 浸漬溶液のpH

全期間を通じて初期設定値、すなわちアルカリ浸漬pH=12.3、蒸留水浸漬pH=6が維持された。

b. 固化体の重量変化

浸漬溶液から取り出し、付着水を拭き取った後に全重量を電子天秤で測定した。浸漬後の重量はほぼ直線的に増加し、約450日の浸漬では、蒸留水中で20wt%、アルカリ溶液中で10wt%増加した。

c. 核種溶出の充填量依存性

本研究の模擬廃棄物の組成は $\text{NaNO}_3=95\text{wt}\%$ 、 $\text{CsI}=5\text{wt}\%$ であり、模擬廃棄物全体のアスファルトへの混入率は50wt%である。ここで、浸漬450日後の NaNO_3 と CsI のアスファルトへの初期混入量に対する溶出比は全く一致しており、蒸留水浸漬で約30%、アルカリ浸漬で約20%であった。すなわち、浸出する核種やその充填量には依存せずにアスファルトから溶出すると言える。ただし、模擬廃棄物のアスファルトへの混入率は浸出率に影響する。

d. 核種浸出率の検討

アスファルトやセメント固化体からの核種の溶出を一般化して比較検討するために、IABAが推奨している下記の計算方法を適用して核種の浸出率を算出した。

浸出率 R_n (cm day^{-1}) は、 $R_n=(C_t/C_0 \cdot V/S)/t$ で示される。

ここで、 $C_t=t$ 時間後の核種浸出量 (mol)、 $C_0=$ 初期固化体中の核種含有量 (mol)、 $V=$ 試料の体積 (cm^3)、 $S=$ 試料の接液表面積 (cm^2)、 $t=$ 浸出期間 (days) である。

図2.3.1にヨウ素イオンの浸出率を示す。他の核種もほとんど同様に、 $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{cm/day}$ のオーダーで浸出している。これは、IABAの示している一般的なアスファルト固化体からの核種浸出率 $10^{-5} \sim 10^{-8} \text{m/day}$ よりかなり大きい値である。原因として模擬廃棄物のアスファルトへの混入率の相違が考えられる。

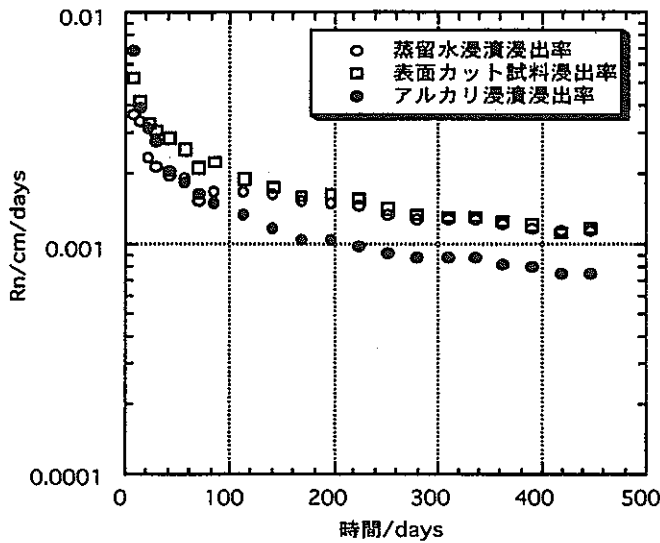


図2.3.1 アスファルト固化体からのヨウ素イオンの浸出率

e. ヨウ素の浸出速度の見積り

水の侵入によるアスファルトの膨潤などの溶出機構を考慮せずに、フィックの第二法則が成立すると仮定し、初期条件 $C=C_0$ 、境界条件 $C=0$ とすると、 t 時間後の溶出量 M_t は以下の式になる。

$$M_t/M_0 \cdot V/S = 2\sqrt{Dt/\pi} \quad (1)$$

ここで、 M_0 =初期固化体中の核種含有量 (mol)、 V =試料の体積 (cm^3)、 S =試料の表面積 (cm^2)、 D =拡散係数である。

そこで、ヨウ素の浸出率(1)式の左辺 ($M_t/M_0 \cdot V/S$) に対して浸出時間 \sqrt{t} をプロットすると図2.3.2が得られる。すなわち、図の傾きから拡散速度 D を求めることができる。蒸留水浸漬では表面カットの影響がほとんどなくなり、平均の傾きを

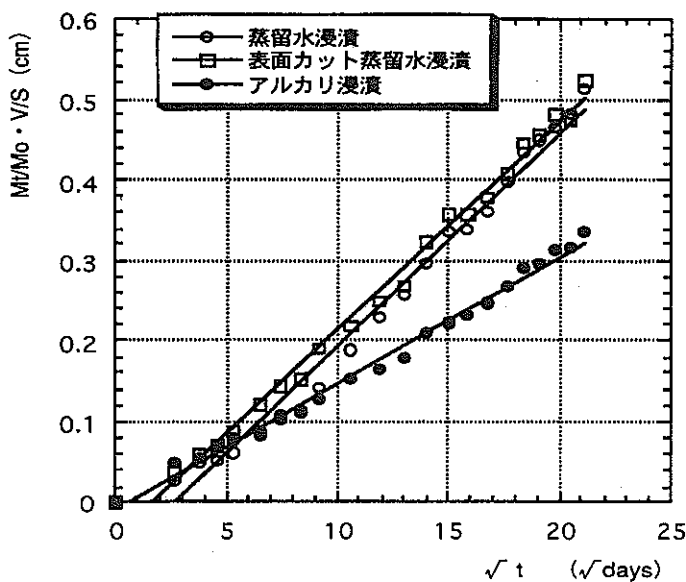


図2.3.2 アスファルト固化体からのヨウ素イオンの浸出速度

0.0259、アルカリ浸漬の傾きを0.0157とすると、それぞれの拡散速度は以下のようになる。

蒸留水浸漬： $D=6.09 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ 、アルカリ浸漬： $D=2.24 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$

ここで、本固化体から90%のヨウ素が溶出する時間 t を計算すると $Mt/M_0=0.9$ 、 $V/S=1.5$ であるから、(1)式より、 $t=1.44/D$ である。したがって、

蒸留水浸漬： $t=7.50$ 年、アルカリ浸漬： $t=20.4$ 年

同様に、200ℓドラム缶（56cm ϕ × 82cm H ）の固化体について試算すると、 $Mt/M_0=0.9$ 、 $V/S=10.5$ となるから、 $t=70.6/D$ である。したがって、

蒸留水浸漬： $t=368$ 年、アルカリ浸漬： $t=999$ 年

となる。以上のように、蒸留水中よりセメント間隙水中の方が約3倍長く保持されるが、200ℓドラム缶の固化体であっても約1000年で90%の核種が溶出することになる。

2.3.2 アスファルト溶出機構検討試験

(1) 背景と目的

前述のように、アスファルト固化体からの核種浸出速度は、蒸留水中よりセメント間隙水を模擬した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中で低下した。その原因を明らかにするために、NaOHでpHを調製した溶液を用いてアスファルト固化体の浸漬試験を行い、検討した。

(2) 試験方法

- a. 模擬固化体：（昨年と同様）
- b. 浸漬方法：試験溶液1.0ℓに浸漬し、25℃で大気下密封放置（1条件2試料）
- c. 溶液条件：①② $1.0 \times 10^{-4} \text{ M-NaOH}$ 溶液（pH=10）、
③④ $1.0 \times 10^{-3} \text{ M-NaOH}$ 溶液（pH=11）、
⑤⑥ $1.0 \times 10^{-2} \text{ M-NaOH}$ 溶液（pH=12）、
⑦⑧ $1.0 \times 10^{-1} \text{ M-NaOH}$ 溶液（pH=13）

(3) 試験結果

a. 試料の重量変化

試料を浸漬溶液から取り出し、付着水を拭き取った後に全重量を電子天秤で測定した。重量増加はpHが高いほど少ない。すなわち、アスファルト固化体の膨潤に関しては $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と NaOH の相違はないと言える。

b. 硝酸ナトリウムの溶出

本試験溶液のpHは NaOH を用いて調製しているため、予め試験溶液には Na イオンが含まれている。そこで、溶液の濃度測定値から予め含まれていた Na イオンを除いて溶出量を算出した。 Na の溶出曲線を図2.3.3に示す。pHが上昇すると溶出量が増大する傾向にある。112日後で昨年度の結果は、蒸留水中で溶出量 1.5mmol/S 、アルカリ水中で溶出量 1.0mmol/S 程度なので、アルカリで溶出が増大したことが分かる。すなわち、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と NaOH では溶出に影響するpH以外の因子があると考えられる。

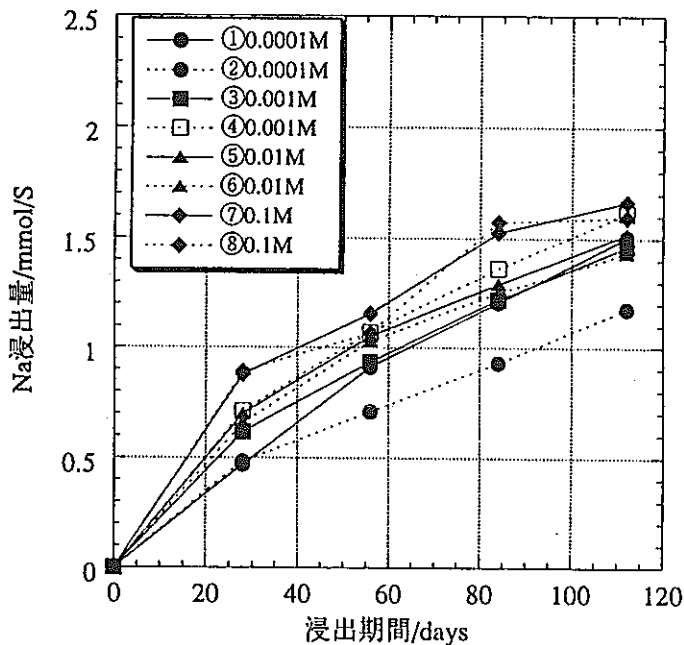


図2.3.3 NaOH溶液浸漬時のアスファルト固化体からのNa溶出量

c. ヨウ化セシウムの溶出

ヨウ素の溶出曲線は図2.3.4に示す。112日の時点で比較すると、昨年度は蒸留水中での溶出量 0.025mmol/S 、アルカリ溶液中で溶出量 0.019mmol/S 程度なので、 NaNO_3 の場合と同様にアルカリ溶液中での溶出が増大したことが分かる。すなわち、 CsI の溶出においても $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と NaOH では溶出に影響するpH以外の因子があると考えられる。

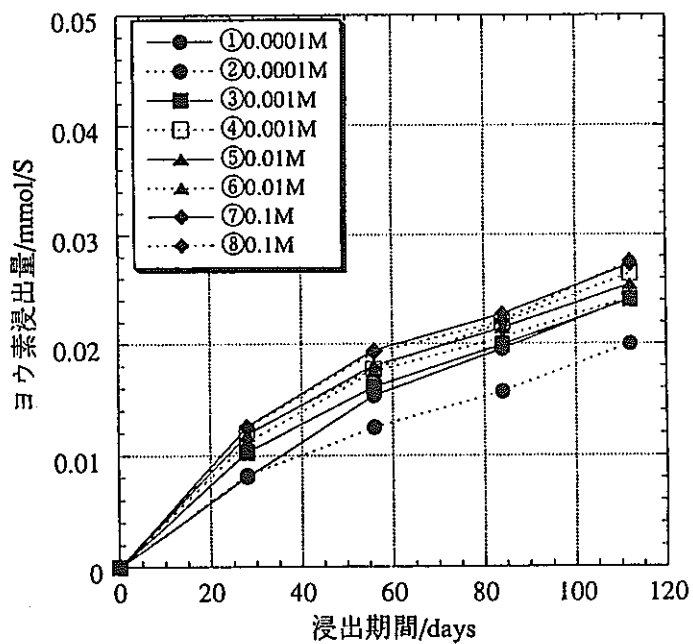


図2.3.4 NaOH溶液浸漬時のアスファルト固化体からのNO₃溶出量

3. 微生物によるアスファルトの分解挙動に関する研究

3.1 微生物によるアスファルト劣化挙動の調査

3.1.1 新たなアスファルト分解微生物の分離

(1) 好気条件下でのアスファルト分解菌の分離

好気条件下において、手賀沼からテトラデカン、ナフタレン、ビフェニル、アスファルトの分解菌を、大堀川からナフタレンとアスファルトの分解菌を分離した。特に、手賀沼から分離した菌（Tegaと名付けた）が非常に高いアスファルト分解能を示した。

(2) 硝酸塩を電子受容体としたアスファルト分解菌の分離

嫌気条件下において、手賀沼と消化汚泥からアスファルトを分解する脱窒菌が分離できた。

3.1.2 アスファルト最大分解速度の調査

(1) 分解実験用のサンプルの作製

分解実験用の円盤状（直径2 cm、高さ0.25 cm）のアスファルトのサンプルを作製した。サンプル1個の総表面積 $= 2\pi r^2 + 2\pi rh = 7.85\text{cm}^2$ 。

(2) 好気条件下でアスファルト最大劣化速度の検討

① pHをコントロールしなかった場合（B6のみ）

培養液の初期pHをそれぞれ7、9、11に調整し、B6微生物によるアスファルトの分解実験を行った。培養経過とともにpHが低下し、最終的にそれぞれ6.7、7.8、8.3となった。培養25、40、65、86日に固体アスファルトを培養液から取り出して、室温で乾燥してから重さを測定した。その結果を図3.1に示した。培養25～65日の間に全てのpH条件下でアスファルトが直線的に分解されていた。初期pH 11の培養ではB6微生物が最大のアスファルト分解能力を示した。次式(1)に基づいて計算すると、そのときの分解速度は $317\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{year}$ であった。

$$\begin{aligned} \text{分解速度} &= (M_0 - M_t) / S \cdot t \quad (\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{day}) \\ &= 232484 \times (M_0 - M_t) / t \quad (\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{year}) \dots\dots\dots(1) \end{aligned}$$

ここで、 M_0 、 M_t はそれぞれ分解前後のアスファルト重さ（g）、 t は分解時間

(Day)、Sはアスファルトサンプルの総表面積 (15.7cm²) である。

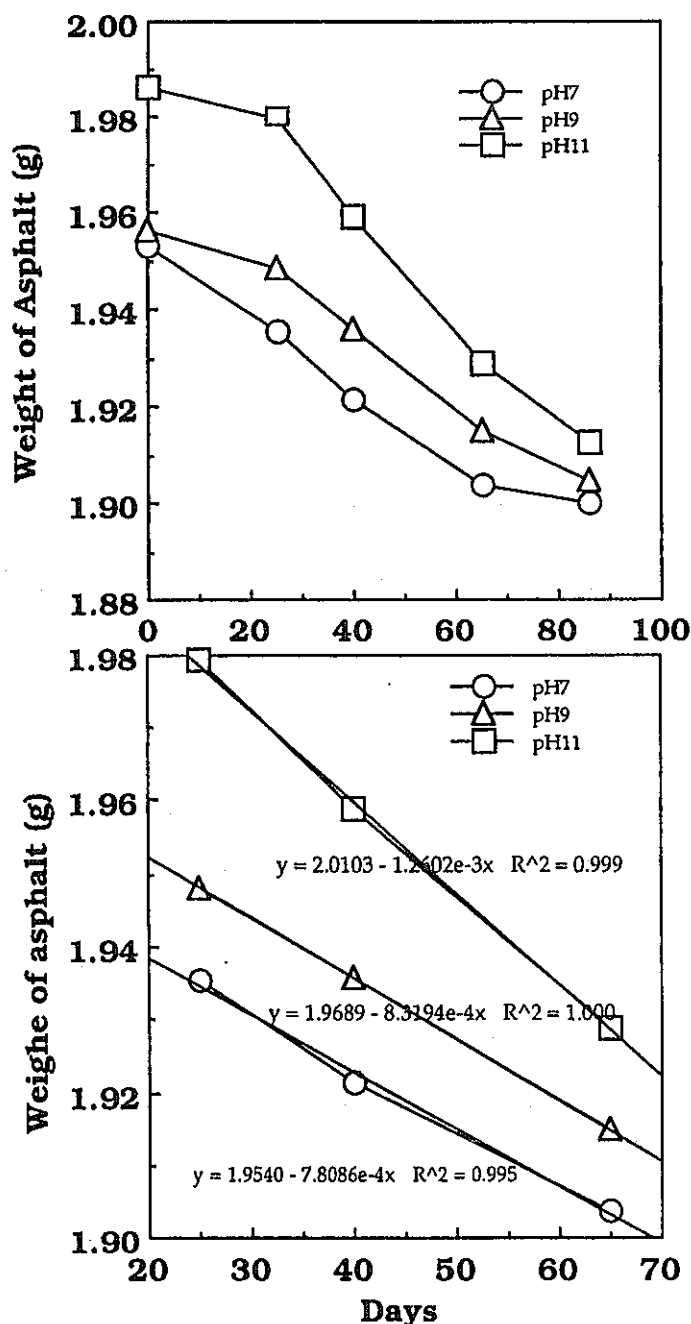


図3.1 Biodegradation of Asphalt by B6 Microbes under Different pH Conditions

② pHをコントロールした場合 (B6とTega)

培養液中のpHをそれぞれ7、9、11に制御し、B6とTega微生物によるアスファルトの分解実験を行った。培養期間中約1週間毎にpHの測定・調整を行った。pHの調整は1N NaOHの添加により行われた。両方の菌ともpH9で高い増殖能を示した。これに対して、pH 11の培養では菌の増殖がほとんど示さなかった。また、B6に比べて、今年度分離したTega微生物が高い増殖能を示した。

B6とTega微生物により76日間分解したアスファルトの重量変化・分解速度を表3.1に示した。pH9のTega微生物培養系では最大のアスファルトの分解能力を示した。また、微生物分解によって固体アスファルトの一部が完全に分解され二酸化炭素となり、もう一部が粉末状のアスファルトとして培養液中に溶出された。そこで、上記の式(1)により培地中に溶出された粉末状アスファルト (ΔAsp) を考慮した・しなかった場合の分解速度について検討した。考慮しなかった場合、最大分解速度は $423\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{year}$ であった。考慮した場合、最大分解速度は約 $160\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{year}$ であった。

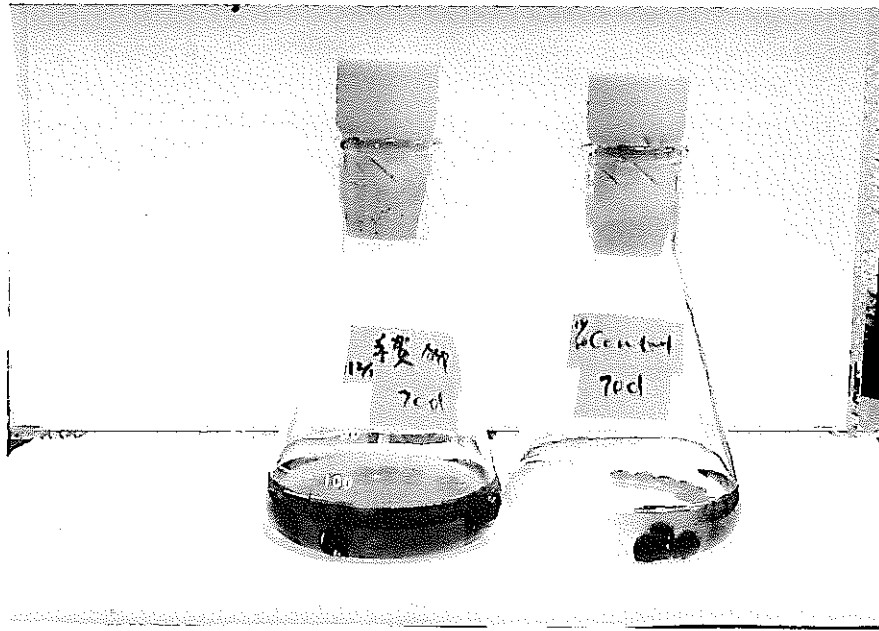
表3.1 Aerobically Biodegrading Rate of Asphalt by B6 and Tega Microbes under Different pH Conditions

	分解前のアスファルト重量 Mo (g)	分解後のアスファルト重量 Mt (g)	Mo-Mt	抽出した培養液中に溶出されたアスファルトの重量、 ΔAsp (g)	アスファルトの分解速度($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{y}$) (ΔAsp を考慮しなかった) #	アスファルトの分解速度($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{y}$) (ΔAsp を考慮した) ##
Asphalt	2.09815	2.09921	- 0.00170	0.0031	—	—
B6/pH7	1.89971	1.86171	0.03800	0.0154	116.2	69
B6/pH9	1.94314	1.90600	0.03714	0.0254	113.6	35.9
B6/pH11	1.91637	1.91521	0.00120	0.0201	3.7	—
Tega/pH7	2.02941	1.94520	0.08421	0.0291	257.6	168.6
Tega/pH9	1.96577	1.82757	0.1382	0.0872	422.8	156
Tega/pH11	2.03309	2.03400	- 0.00091	0.0170	—	—

分解速度= $232484 \times (\text{Mo}-\text{Mt})/\text{t}$

分解速度= $232484 \times (\text{Mo}-(\text{Mt}+\Delta\text{Asp}))/\text{t}$

さらに、微生物によるアスファルトの表面変化をより詳しく調べるために、アスファルトで表面をコーティングしたアルミナボール（直径8mm）をTega微生物の分解に用いた。写真3.1に示したように、Tega微生物により70日間分解された後、コーティングで使われたアスファルトはアルミナボールから剥がされ、アルミナボール本来の表面が露出されたことがよく分かった。これに伴って培養液中に大量の粉末状のアスファルトが溶出され、培養液も真っ黒になった。一方、菌が入っていないコントロールではこれらの現象が見られなかった。



Tega
70d



Control
70d

写真3.1 Stripping Coated Asphalt from Almina Balls by Tega Microbes (lower) and Elution of Powered Asphalt into Medium (upper)

(3) 嫌気条件下（硝酸塩存在）でのアスファルト最大劣化速度の検討

① 脱窒反応に伴って発生する $^{15}\text{N}_2$ の定量

微生物の脱窒反応により生成した窒素ガス同位体 $^{15}\text{N}_2$ ($\text{C}_6\text{H}_6 + 6^{15}\text{NO}_3^- = 6\text{CO}_2 + 3^{15}\text{N}_2 + 6\text{OH}^-$) をマススペクトロメトリーで検出・定量する方法について検討した。これによって、脱窒反応に伴って培養瓶内で発生した $^{15}\text{N}_2$ が $1.7\mu\text{mol}$ と定量した。

② 脱窒反応によるアスファルト最大劣化速度の検討

昨年度分離した脱窒菌 (M)、今年度3.1.1の(2)項で集積した手賀沼由来の菌 (T)、消化汚泥由来の菌 (S)、三つの菌について嫌気条件下 (硝酸塩存在) アスファルトの分解能について検討した。

脱窒条件における菌の増殖、アスファルトの重量変化、アスファルトの分解速度を表3.2に示した。コントロール培養系 (セル+アスファルト) のファクターを考慮して計算すると、脱窒反応によるアスファルトの最大分解速度は約 $10\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{year}$ であった。これは好気の約40分の1に相当した。

表3.2 Growth of Microbes and Biodegrading Rate of Asphalt
under Denifying Conditions

	Growth (OD600)		アスファルトの 重さ変化 (g)	アスファルトの分解 速度 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{year}$)
	0 day	62 days		
Asphalt only	0.004	0.011	- 0.00447	0
昨年度 菌(M)	Cell only	0.010	0.016	
	Asp+Cell	0.010	0.038	- 0.00277
	Asp+Cell+NO ₃ ⁻	0.010	0.046	0.00121
消化汚 泥(S)	Cell only	0.041	0.018	
	Asp+Cell	0.040	0.054	0.00042
	Asp+Cell+NO ₃ ⁻	0.040	0.070	0.00286
手賀 沼(T)	Cell only	0.009	0.011	
	Asp+Cell	0.009	0.037	0.00319
	Asp+Cell+NO ₃ ⁻	0.009	0.046	0.00503

3.2 アスファルト分解によって生じる有機物の確認

3.2.1 好気条件におけるアスファルト分解によって生じる有機物の確認

セルのみ、アスファルトのみ、セル+アスファルト、三つの培養系のDOC経時変化を測定し、これに基づいて微生物のアスファルト分解によって溶液中に生成した溶存有機物DOC (Dissolved Organic Carbon) の量を求めた。

セルのみの培養系ではDOCはほとんど変わらなかった。アスファルトのみの培養系ではDOCは時間経過とともに増加し、終了時に159ppmに達した。これに対して、(セル+アスファルト) 培養系では微生物のアスファルト分解に伴ってDOCが急に増え、最終的に367ppmに達した。したがって、B6微生物のアスファルト分解によって培養液中のDOCが約2.5倍も増加された。分解前後のDOCの差が約320ppmであった。

3.2.2 嫌気的なアスファルト分解によって生じる有機物の確認

3.1.2の(3)項で実施した脱窒条件における微生物のアスファルト分解試験前後の培養液の溶存有機炭素量(DOC)について検討を行った。

好気条件のDOCに比べて、脱窒条件下のDOC変化が少なかった。しかし、培地中にビタミンが入ったので、今回測定したDOCは脱窒反応で微生物のアスファルト分解によって溶液中に生じた有機物量を正確に反映しない可能性があった。