

本資料は 年 月 日付けで登録区分
変更する。 2001. 6. 20
[技術情報室]

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 (2)

1994年8月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、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番地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)
2001

、転載、
また今

社 内 資 料
PNC TN8410 94-281
1 9 9 4 年 8 月



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(2)

加川 昭夫, 須黒 寿康
福本 雅弘, 宮本 陽一
中西 芳雄

要 旨

有機系TRU廃棄体（マトリックスが有機物であるもの及び廃棄物中に有機物を含むもの）は地下深部へ処分した際、廃棄体から地下水中へ溶解した可溶性有機成分とTRU核種が安定な錯体を形成して、TRU核種の溶解度が高くなるおそれや核種移行速度が速まるおそれがある。

このため、今回、東海事業所から発生する有機系TRU廃棄物の内、貯蔵量が多く今後も増加が考えられるアスファルト固化体を評価対象物に選定し、アスファルト+水酸化カルシウム（TRU廃棄物処分場の人工バリア材として使用する可能性の大きなセメント中の間隙水を想定）+硝酸ナトリウム（実際のアスファルト固化処理対象である濃縮廃液の主成分を模擬）+水という複合系でのアスファルト中の可溶性有機成分の浸出試験を行った。

複合系のアスファルト浸出試験28dの浸出液中の全有機炭素量を測定した結果、 $151 \mu\text{g C/g}$ アスファルトとなった。また、有機成分の平均分子量をFDMS（フィールドディソープション質量分析法）により測定した結果、比較的低分子量（数平均分子量400、重量平均分子量520）であることがわかった。

さらに、同浸出液中の有機成分をGC/MS（ガスクロマトグラフィー/質量分析法）により分析した結果、錯体形成剤として可能性の高いと考えられる14種類のカルボン酸を同定することができた。

目 次

| | |
|--|----|
| 1. まえがき | 1 |
| 2. 試験方法 | 2 |
| 2. 1 アスファルト仕様及び組成 | 2 |
| 2. 2 アスファルト中の可溶性有機成分の浸出試験 〔アスファルト+水酸化カルシウム +硝酸ナトリウム +水の複合系〕 | 3 |
| 2. 3 装置類と仕様 | 5 |
| 3. 試験結果 | 7 |
| 3. 1 アスファルト中の可溶性有機成分の浸出試験 | 7 |
| 1) ブランク 28 d 及び浸出液 28 d の pH, Eh | 7 |
| 2) 浸出液中の TOC | 7 |
| 3) 浸出液中の可溶性有機成分の分子量分布測定 | 8 |
| 4) 浸出液中の可溶性有機成分の定性分析 | 9 |
| 4. 考察 | 12 |
| 5. まとめ | 15 |
| 6. 今後の計画 | 16 |
| 7. 謝辞 | 17 |
| 8. 参考文献 | 18 |

1. まえがき

アスファルト固化体の処分に向け、処分場の性能評価に反映するデータの一つとして、アスファルトから浸出する可溶性有機成分の評価試験を実施した。

既報⁽¹⁾にてアスファルト+水という単純系での可溶性有機成分の同定等の結果を報告した。今回は、温度363K、アスファルト+水酸化カルシウム(TRU廃棄物処分場の人工バリア材として使用する可能性の大きいセメントの間隙水を想定)+硝酸ナトリウム(実際のアスファルト固化処理対象である濃縮廃液の主成分を模擬)+水という複合系での浸出試験を実施し、浸出液中の可溶性有機成分の同定等を行った。

本報告書はこれら試験の方法及び結果をまとめたものである。

2. 試験方法

2. 1 アスファルト仕様及び組成

今回の試験に使用したアスファルトの仕様を示す。このアスファルトは東海事業所のアスファルト固化処理施設で使用しているブローンアスファルトと同一のものである。

試験に用いたアスファルトの仕様を以下に示す。アスファルトはストレートアスファルトとブローンアスファルトに分けることができ、ストレートアスファルトは一般的に道路舗装等に多く使用されており、伸度や粘着力に優れている特徴を有している。一方のブローンアスファルトはストレートアスファルトを加熱し、空気を吹き込んで酸化重合させたもので、一般的には屋根ふき用、電気絶縁材用として使用されているものである。

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 ±5K
 針入度：40±5 ×10⁻⁴m, 298K
 引火点：>533K
 伸度：> 3cm
 比重：1.025 ±0.025 ×10³kg/cm³

アスファルトの成分と元素組成を以下に示す。

成分分析は、日本石油学会規格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」に準じて実施した。また、有機元素組成分析は、アスファルトをそのまま酸素ガスによって燃焼させた後、CHN-O分析計に導入してCはCO₂として、HはH₂Oとして、また、Nは窒素酸化物をN₂に還元し、熱伝導度検出器によって実施した。また、Oは不活性ガス中で熱分解させた後のCOを非分散型赤外分析計で検出した。Sも燃焼ガスのSO₂を非分散型赤外分析計で検出した。

無機元素組成では、アスファルトを灰化後、高純度カーボンと混ぜ、固体発光分光分析計に導入し、スパーク放電させ発光スペクトルを写真乾版に写し出し、標準スペクトルと比較することにより同定を実施した。

アスファルトは飽和成分、芳香族、レジン、アスファルテンの4つの成分に分けることが

できる。飽和成分はアスファルトのやわらかさを支配する成分で分子量は300 ~2,000 で主にパラフィンやナフテンが構成物質である。芳香族はアスファルトの接着性等の化学的性質を支配する成分で、分子量は300 ~2,000で芳香族の小さな集合体が構成物質となっている。レジン は赤褐色の半固体または固体成分で、分子量は500 ~50,000の縮合した芳香族環構造物質である。アスファルテンは暗褐色、黒褐色の固体粉末で、加熱しても溶けず分解してコークスになるもので、分子量が1,000 ~100,000 で縮合した芳香族環の層状構造物質である。元素組成については、主要元素は炭素と水素と硫黄であり、バナジウム、鉄、ニッケルの金属元素が微量に存在している。

| 成分組成 | | 有機元素組成 | |
|---------|------------|--------|------|
| 成分 | Wt% | 元素 | Wt% |
| 飽和成分 | 23.1(23.7) | C | 84.5 |
| 芳香族 | 31.3(32.1) | H | 10.2 |
| レジン | 20.1(20.6) | N | 0.5 |
| アスファルテン | 23.0(23.6) | S | 3.8 |
| | | O | 1.0 |

回収率 97.5(100)
 () 内は回収率を100wt%とした場合の換算値を示す。

無機元素組成

| 元素 | Wt% | 元素 | Wt% | 元素 | Wt% | 元素 | Wt% | 元素 | Wt% | 元素 | Wt% |
|----|-------|----|-------|----|-------|----|-------|----|-------|----|-------|
| Li | <0.01 | Si | 0.5 | Cr | 0.1 | Zn | 2 | Mo | 1 | Ba | <0.01 |
| Be | <0.01 | P | <0.01 | Mn | 0.1 | Ga | <0.01 | Ag | 0.01 | W | <0.01 |
| B | 5 | K | 0.5 | Fe | 50 | Ge | <0.01 | Cd | <0.01 | Au | <0.01 |
| Na | 5 | Ca | 2 | Co | <0.01 | As | <0.01 | In | <0.01 | Tl | <0.01 |
| Mg | 1 | Ti | <0.01 | Ni | 30 | Sr | <0.01 | Sn | 0.5 | Pb | 0.2 |
| Al | 10 | V | 300 | Cu | 1 | Zr | <0.01 | Sb | <0.01 | Bi | 0.5 |

2. 2 アスファルト中の可溶性有機成分の浸出試験

[アスファルト+水酸化カルシウム +硝酸ナトリウム +水の複合系]

以下の試験条件で浸出試験を実施した。試験はアスファルト+水酸化カルシウム(TRU廃棄物処分場の人工バリア材として使用する可能性の大きいセメントの間隙水を想定)+硝酸ナトリウム(実際のアスファルト固化処理対象である濃縮廃液の主成分を模擬)+水という複合系での浸出試験とした。

試験手順を図-1に示す。試験に用いるアスファルトとイオン交換・蒸留水の重量比を1:10となるよう設定し、アスファルト10gに対してイオン交換・蒸留水100cm³をテフロ

ン製の浸出容器に入れ、この液に水酸化カルシウムを5 g、硝酸ナトリウムを10 g添加し、恒温槽を363 Kに設定して28 d保持した。

28 d浸出保持後、容器を室温に放置して自然冷却させ0.45 μmフィルタにより浸出液の濾過を行い、濾液を分析試料とした。分析としては、浸出液のpH（水素イオン指数）、Eh（酸化還元電位）、TOC（全有機炭素）及び浸出液中の可溶性有機成分の分子量分布測定並びに定性分析（同定）を実施した。

可溶性成分の分子量分布測定はFDMS（フィールドディソープション質量分析法）により、また可溶性有機成分の定性分析（同定）はGC/MS（ガスクロマトグラフィー/質量分析法）により実施した。

1)分析試料

浸出液のpH、Eh、TOC及び浸出液中の有機成分の分子量分布、定性分析（同定）の測定対象試料を表-1に示す。

表-1 測定対象試料

| 分析試料 測定項目 | ※1 装置ブランク | ※2 操作ブランク | ※3 ブランク28d | ※4 浸出液No. 1~3 |
|-------------------------------|--------------|--------------|---------------|---------------------|
| pH | — | — | ○ | 浸出液No. 1のみ を代表測定 |
| Eh | — | — | ○ | 浸出液No. 1のみ を代表測定 |
| TOC | — | — | ○ | ○ |
| 可溶性成分の 分子量分布 (FDMS) | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 可溶性成分の 定性分析(同定) (GC/MS) | — | ○ | ○ | ○ |

※1 装置ブランク、※2 操作ブランクの意味は2)分析手順に記載する。

※3 ブランク28d：フタなしの状態でのみ浸出液のみを浸出容器に入れ、363Kの恒温槽28d静置した試料を言う。

※4 浸出液No. 1~3:同一条件の浸出試験を3個の浸出容器で行い、それぞれの浸出液をNo. 1, 2, 3とした。

2) 分析手順

図-2に可溶性有機成分の分子量分布測定及び定性分析(同定)の手順を以下に示す。

- (1)分析試料は塩基性であり試料中の有機酸は塩を形成していることから、このままでは有機溶剤で有機酸を抽出することができないため、6規定の塩酸を添加して有機酸を遊離させた。
- (2)有機溶剤としては、有機物を溶解し易く沸点の低いジエチルエーテルを用いた。このジエチルエーテルを分析試料に加えてよく振とうさせ、静置後、ジエチルエーテルを回収した。
このような操作を6回繰り返し、回収したジエチルエーテルをまとめた。
- (3)回収したジエチルエーテル溶液を減圧蒸発濃縮+窒素パージによる蒸発濃縮により、約5 cm³まで濃縮し、無水硫酸ナトリウムを用いて脱水処理を行った。脱水したジエチルエーテルを約308 Kに保持しながら、乾燥窒素を吹きつけてジエチルエーテルを蒸発させた。蒸発は低沸点成分が気化するのを防ぐためにジエチルエーテルが残っている段階で終了した。

なお、抽出操作に用いた器具類(洗浄済みのもの)の汚れを取り除くと共に、抽出に用いる塩酸と無水硫酸ナトリウム中に含まれる有機化合物を調べるため、イオン交換・蒸留水300 cm³を用いて図-2の分析手順により操作を実施した。この操作により得られたジエチルエーテル抽出液をFDMS及びGC/MSの「操作ブランク」とした。そして、同じ器具を用いてブランク28d、浸出液28dの順に図-2の操作を行い、各浸出液中の有機化合物を抽出した。

可溶性成分の分子量分布測定については、FDMSで実施する前に、装置のキャリブレーションに有機化合物を標準物質として用いるため、この有機化合物が装置内に残留している場合があるので、どの様な有機化合物が残留しているのかを確認するために、エミッター(試料を塗り付けるフィラメントをいう。)に何も塗り付けずに状態で測定した。この時に得られるピークをFDMSの「装置ブランク」とした。

2.3 装置類と仕様

今回の試験使用した浸出試験容器、恒温槽、0.45 μm フィルターの仕様及び分析に使用した測定装置のメーカー・型式及び主な測定条件は次のとおりである。

| | |
|---------------|--|
| 浸出試験容器 | テフロン製、容量(200cm ³) |
| 恒温槽 | TABAI ESPEC CORP. モデルPR-3GP 温度: 253~373 K |
| 0.45 μm フィルター | Schleicher&Schuell製, FP030/2 |
| pH, Eh計 | 東亜電波工業製 HM-18E型 |

測定電極 pH : ガラス電極
測定電極 Eh : 白金電極
参照電極 : 飽和カロメル電極
測定温度 : 288 K

全有機炭素分析計 島津製作所製 TOC7000型 TOC計
燃焼酸化方式
機器校正 : 2点検量線 (0, 30 Cmg/dm³)
注入量 : 100 μl

FDMS 日本電子製 JMS-SX102型 磁場型質量分析計
(フィールドイオン質量
分析装置) イオン化方法 : 陽イオン
測定範囲 : m/z 100~2000
エミッター : 活性炭
エミッター電流 : 0~50 mA, 2 mA/分

GC/MS ヒュウレット・パッカー製 5890型 ガスクロマトグラフ
(ガスクロマトフィー
/ 質量分析法) 日本電子製 JS-SX102型 磁場型質量分析計
カラム : J&W製 DB-1 0.25mm φ×30mm
液層, 粒径カラム 0.25 μm
キャリアーガス : ヘリウム 14 psi
温度条件 : 313~573 K (283 K/分)
試料注入量 : 1 μl
イオン化方法 : 陽イオン
測定範囲 : m/z 35~500

3. 試験結果

3. 1 アスファルト中の可溶性有機成分の浸出試験

1) ブランク 28 d 及び浸出液 28 d の pH, Eh

表-2 にブランク 28 d 及び浸出液 28 d の pH, Eh を示す。

測定結果より, pH は浸出 28 d 液では 12.18 とアルカリ性を示し, ブランクと同様の値となった。また, Eh は浸出液 28 d では +346 mV であり, ブランクとほぼ同様の値となった。すなわち, 硝酸ナトリウムの添加による Eh の上昇は見られないことがわかった。

表-2 ブランク 28 d 及び浸出液 28 d の pH, Eh 測定結果

| | ※ ブランク28d | 浸出液 28 d ※※ | | |
|----|--------------|-------------|-----------|-----------|
| | | サンプルNo. 1 | サンプルNo. 2 | サンプルNo. 3 |
| pH | 12.18 | 12.18 | — | — |
| Eh | +347 | +346 | — | — |

※: ブランク 28 d とは, アスファルトなしの状態
浸出液のみを浸出容器に
入れ, 28 日間恒温槽で
363 K に保持した試料
をいう。

Eh の測定温度は 288 K である。

Eh 値は標準水素電極に対する値である。(単位 mV)

※※浸出液 28 d は同一試験条件で作製された試料であり, pH, Eh についてはサンプル No. 1 のみを代表サンプルとして測定した。

2) 浸出液中の TOC

表-3 に浸出液中の TOC 測定結果を示す。

TOC 測定の結果, 浸出液に対して約 15 ppm 程度, つまり浸出液 100 cm³ 当たり約 1.5 mg 程度の可溶性有機成分 (アスファルトに対して 151 μg C/g-アスファルト) が浸出した。

表-3 浸出液中の TOC 測定結果

| 試料 | ブランク 28 d | 浸出液 28 d | | |
|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | | サンプルNo. 1 | サンプルNo. 2 | サンプルNo. 3 |
| 測定値 | 15.6 | 28.3 | 34.1 | 29.7 |
| 平均 TOC | | 30.7 | | |

(単位 mg C / dm³)

3) 浸出液中の可溶性有機成分の分子量分布測定

浸出液 28 d のサンプル No. 1~3 の各々の TOC 値が約 3 mg と微量であるため、可溶性有機成分の分子量分布測定はサンプル No. 1~3 の浸出液を混合して分析を行った。

(1) 装置ブランクの分子量分布測定

エミッター（試料を塗り付けるフィラメントをいう。）に何も塗り付けずに、装置自体の汚れである装置ブランクの分子量分布を図-3 に示す。なお、図に示す横軸は質量電荷比 (m/z) で質量数と見なすことができる。また、縦軸はイオン強度(任意単位)で、最も多く検出されたイオンを 100% とした相対強度を示す。

(2) 操作ブランクの分子量分布測定

浸出液中の可溶性有機成分の分子量分布測定の前に、可溶性有機成分の抽出に使用した器具と抽出の際に使用した薬品中に含まれる有機化合物の操作ブランクの分子量分布を図-4 に示す。

(3) ブランク 28 d の分子量分布測定

図-5 に測定結果を示す。また、個々のイオンの値をよりわかりやすくするために横軸を拡大したものを図-6, 7, 8 に示す。ブランク 28 d の溶液中には質量数 259 の有機化合物以外に質量数 130, 163, 198, 240 の有機化合物と 324 質量数から質量数が 14 ずつ増加する規則的なイオンを検出した。この質量数が 14 ずつ規則的に増加する有機化合物のうちの一つである質量数 324 及び 322 の物質は組成式 $C_{23}H_{48}$ で示される炭素数 23 からなる飽和炭化水素と組成式 $C_{23}H_{46}$ で示される不飽和炭化水素と推定することができた。このことから、質量電荷比 (m/z) 324 ~ 660 までのイオンは炭素数 23 ~ 47 の飽和炭化水素と不飽和炭化水素と推定することができた。

表-4 にブランク 28 d 溶液中の有機化合物の平均分子量を示す。

表-4 ブランク 28 d 溶液中の有機化合物の平均分子量

| 試料名 | 数平均分子量 | 重量平均分子量 |
|---------|--------|---------|
| ブランク28d | 490 | 680 |

$$\text{数平均分子量} = (\sum m \cdot I) / (\sum I)$$

$$\text{重量平均分子量} = (\sum m^2 \cdot I) / (\sum m \cdot I)$$

m : イオンの質量数

I : イオン強度の数

(4) 浸出液 28 d の分子量分布測定

図-9 に測定結果を示す。また、個々のイオンの値をよりわかりやすくするために

横軸を拡大したものを図-10, 11, 12, 13に示す。浸出液には質量数209, 251, 270の可溶性有機成分の他, 多くの可溶性有機成分が含まれていることが分かった。これら質量数100~2,000までの可溶性有機成分はアスファルト中に含まれる比較的低分子量の可溶性有機成分と推定することができた。表-5に浸出液28d中の可溶性有機成分の平均分子量を示す。

表-5 浸出液28d中の可溶性有機成分の平均分子量

| 試料名 | 数平均分子量 | 重量平均分子量 |
|-----------------------------|--------|---------|
| 浸出液28d (サンプル No.1 ~3) | 400 | 520 |

$$\text{数平均分子量} = (\sum m I) / (\sum I)$$

$$\text{重量平均分子量} = (\sum m^2 I) / (\sum m I)$$

m: イオンの質量数

I: イオン強度の数

4) 浸出液中の可溶性有機成分の定性分析

(1) 操作ブランクの有機化合物の定性分析

操作ブランクのトータルイオンクロマトグラムを図-14に示す。横軸は時間(分), 縦軸はイオン強度(任意単位)を示す。図-14中の1, 2分に現れているイオンは可溶性成分の抽出の際に用いたジエチルエーテルである。定性は図-14中のマススペクトルピークNo.1, 2, 3について解析を行った。なお, 解析には下記のマススペクトルデータ集を用いた。

マススペクトルデータ集

“The Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data”

Fred W. McLafferty, Douglas B. Stauffer

Wiley Interscience Publication

マススペクトルピークNo.1, 2, 3についてマススペクトルデータ集から同定を行った。その結果, ピークNo.1(図-15参照)は4-メチル-2,6-ジ-tert-ブチルフェノール(分子量:220)の標準マススペクトル(図-16参照)により, また, ピークNo.3(図-17参照)はフタル酸ジブチルエステル(分子量:278)の標準マススペクトル(図-18参照)により同定することができた。なお, ピークNo.2(図-19参照)については, マススペクトルデータ集に合致するものがなく同定ができなかった。

その結果, 図-3に示した装置ブランクの分子量分布測定で検出された質量電荷比278と220はフタル酸ジブチルエステルと4-メチル-2,6-ジ-tert-ブチルフェノールであることがわかった。

(2) ブランク 28 d の有機化合物の同定分析

ブランク 28 d のトータルイオンクロマトグラムを図-20に示す。なお、図-20に示す*印は操作ブランクでのトータルイオンクロマトグラムでも認められたピークを示している。ブランク 28 d の溶液中に含まれる主要成分はピークの相対強度からピークNo.1と考えられその他としてピークNo.2とNo.3の成分が含まれている。このピークNo.1,2,3のマススペクトルの同定解析を行った。

その結果、ピークNo.1(図-21参照)については酢酸(分子量:60)の標準マススペクトル(図-22参照)が、また、ピークNo.3(図-23参照)については0-tert-ブチルジニトロフェノール(分子量240)の標準マススペクトル(図-24参照)がよく合致した。ピークNo.2のマススペクトルについては合致する標準マススペクトルがなく同定できなかった。(図-25参照)

(3) 浸出液 28 d の可溶性有機成分の定性分析

浸出液 28 d のトータルイオンクロマトグラムを図-26に示す。なお、図-26に示す*印は操作ブランク、○印はブランク 28 d でも認められたピークを示す。

浸出液 28 d の可溶性有機成分としては、ピークNo.1~No.21までの成分が含まれていることがわかった。この成分を同定するために標準マススペクトルとの合致を調べ解析を行った。ピークNo.1~21のマススペクトル及び同定解析の結果合致した標準マススペクトルを図-27~65に示す。解析の結果、16成分については同定ができたが、2つのピーク(No.11,17)は推定となり、残りの3つのピーク(No.10,13,19)については標準マススペクトルに合致するものがなく同定できなかった。表-6に浸出液 28 d の可溶性有機成分の解析結果を示す。

表-6 浸出液 28 d の可溶性有機成分の同定結果

| ピークNo | 同定結果 | 組成式及び分子量 |
|-------|--|---|
| 1 | プロピオン酸 | [CH ₃ CH ₂ COOH 分子量: 74] |
| 2 | 酪酸 | [CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH 分子量: 88] |
| 3 | 吉草酸 | [CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH 分子量: 102] |
| 4 | カプロン酸 | [CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH 分子量: 116] |
| 5 | ヘプタン酸 | [CH ₃ (CH ₂) ₅ COOH 分子量: 130] |
| 6 | カプリル酸 | [CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH 分子量: 144] |
| 7 | ノナン酸 | [CH ₃ (CH ₂) ₇ COOH 分子量: 158] |
| 8 | カプリン酸 | [CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH 分子量: 172] |
| 9 | ヘンデカン酸 | [CH ₃ (CH ₂) ₉ COOH 分子量: 186] |
| 10 | ? | [? 分子量: 220 ?] |
| 11 | 2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチル-2,5-シロヘキサジエン-1-ONE (推定) | [C ₁₅ H ₂₂ O 分子量: 218] |
| 12 | メチル-ジ-tert-ブチルフェノール | [C ₁₆ H ₂₄ O 分子量: 220] |
| 13 | ? | [? 分子量: 210 ?] |
| 14 | チオフェン類 | [C ₁₆ H ₂₈ S 分子量: 252] |
| 15 | ラウリン酸 | [CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH 分子量: 200] |
| 16 | トリデカン酸 | [CH ₃ (CH ₂) ₁₁ COOH 分子量: 214] |
| 17 | 1,1,1-トリメチル-N-(フェニルメチル)-N-(トリメチルシリル)-シアミン (推定) | [C ₁₆ H ₂₆ NSi ₂ 分子量: 251] |
| 18 | ミリスチン酸 | [CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH 分子量: 228] |
| 19 | ? | [? 分子量: 219 ?] |
| 20 | パルミチン酸 | [CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH 分子量: 256] |
| 21 | ステアリン酸 | [CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH 分子量: 284] |

4. 考 察

1) 浸出した可溶性有機成分の起源について

複合系でのアスファルト浸出液中に存在が確認された14種類のカルボン酸及びその他の有機成分の起源については、アスファルト中にもともと存在していたものが直接浸出したのか、あるいはアスファルト中の有機成分が浸出後浸出液と反応して新たに生成されたのかについては、アスファルト中にもともと存在していたカルボン酸が浸出したものと考えているが、試験に使用したブローンアスファルト中にはカルボン酸がもともと含まれていることも報告されており、現時点で断定することまではできない。Vassilev et al. による研究³⁾ではアスファルトが水酸化カルシウム溶液と反応し、マルテンがアスファルテン化することが示されているが可溶性有機成分の生成までは研究されていない。

今後は、試験に使用したブローンアスファルト自体のGC/MS分析を行い、ブローンアスファルト中にもともと含まれる可溶性有機成分とその量を明らかにした上で今回同定した可溶性有機成分と比較し、その起源を明確にする必要がある。

なお、既報¹⁾にてアスファルト+イオン交換・蒸留水の単純系での浸出試験で報告した可溶性有機成分については、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリンのアルコールを同定している。これら浸出したアルコールについては、ブローンアスファルト中にもともと存在していたアルコールと考えられる。その理由としては、ブローンアスファルトはストレートアスファルトを加熱し空気を吹き込んで酸化重合させており、この反応においてこれらのアルコールが酸化されてアルデヒドを形成しカルボン酸になることが知られているが⁴⁾、完全にカルボン酸とはならず若干のアルコールは残留しており、この残留アルコールが浸出したものと考えられることができる。しかし、これらアルコールの起源についても、上記と同様にブローンアスファルト中にもともと含まれる可溶性有機成分を分析しアスファルト自体の成分と比較する必要がある。

2) 複合系及び単純系の浸出試験における可溶性有機成分の違いについて

複合系のアスファルト浸出試験と単純系のアスファルト浸出試験¹⁾での可溶性有機成分は異なっている。複合系では主にカルボン酸の有機成分であり、単純系では多価アルコールの有機成分となっている。単純系浸出試験での浸出液は水であり、複合系浸出試験での浸出液は水酸化カルシウムと硝酸ナトリウムと水の混合液である。アスファルトに対する浸出液の浸出性を比較すると複合系の浸出液の方が、単純系の浸出液よりも大きいと考えられることから、単純系浸出試験で確認された多価アルコールの有機物は複合系浸出液中でも検出せれるものと予想したが、分析結果では検出されなかった。

この原因については、複合系浸出液中の可溶性有機成分の定性分析手順では錯体形成剤としての可能性の大きいカルボン酸を主に抽出することを目的に、ジエチルエーテルによる抽出操作を行っており、この場合、アルコールはその浸出液中に存在しても抽出されない可能性があり、これが検出されない原因と考えられた。

なお、今回のGC/MSでカルボン酸を検出している理由については、浸出液中の水酸化カルシウムにより浸出液が強アルカリ性となっていることから、カルボン酸が水酸化カルシウムのカルシウムとの反応により、カルボン酸塩を形成し、溶解し易い条件となったことによるものと考えられる。L. G. HEPLER et al. はpHの増加がカルボン酸やフェノールの溶解度を増加させると述べている。⁹⁾ また、参考として表-6に示した同定成分の内、錯体形成に関与するカルボン酸の溶解度を示す。^{10), 11)}

3) TOCについて

複合系のアスファルト浸出試験、28dの浸出期間におけるTOCは $151 \mu\text{g C/g}$ -アスファルトであり、アスファルト-水系という単純系のアスファルト浸出試験、91dの浸出期間におけるTOCは $275 \mu\text{g C/g}$ -アスファルト¹⁾であった。単純にTOC量を比較すると複合系浸出試験では約2倍の浸出速度でTOCが浸出したことになる。ただし、TOC測定は複合系では28d、単純系では91dの一点のみの測定であるため、より長期の浸出期間でのTOC測定でTOC値が増加するのかあるいは飽和するのかを評価する必要がある。同様に単純系でのTOC値についてもより長期の浸出期間でのTOC値を測定する必要がある。

4) 錯体の生成定数（安定度定数）について

今回の浸出試験で、錯体の配位子となることができるカルボン酸を14成分同定した。これら、カルボン酸とTRU核種との錯体形成については、今後錯体の生成定数を試験により求め、これら錯体が処分場の性能評価に影響を与えるのか否かをPHREEQE等の地球化学計算コード等により解析する必要がある。

表-7 カルボン酸の溶解度

| ピーク No | カルボン酸 (組成式及び分子量) | 水に対する溶解度※1 |
|--------|---|------------|
| 1 | プロピオン酸 [CH ₃ CH ₂ COOH 分子量: 74] | ∞※2 |
| 2 | 酪酸 [CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH 分子量: 88] | ∞※2 |
| 3 | 吉草酸 [CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH 分子量: 102] | 3.7 |
| 4 | カプロン酸 [CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH 分子量: 116] | 0.89(15) |
| 5 | ヘプタン酸 [CH ₃ (CH ₂) ₅ COOH 分子量: 130] | 0.24; |
| 6 | カプリル酸 [CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH 分子量: 144] | 不溶性, ;0.25 |
| 7 | ノナン酸 [CH ₃ (CH ₂) ₇ COOH 分子量: 158] | 不溶性 |
| 8 | カプリン酸 [CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH 分子量: 172] | 0.0064(30) |
| 9 | ヘンデカン酸 [CH ₃ (CH ₂) ₉ COOH 分子量: 186] | 難溶性 |
| 15 | ラウリン酸 [CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH 分子量: 200] | 0.00017; |
| 16 | トリデカン酸 [CH ₃ (CH ₂) ₁₁ COOH 分子量: 214] | 不溶性 |
| 18 | ミリスチン酸 [CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH 分子量: 228] | 不溶性 |
| 20 | パルミチン酸 [CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH 分子量: 256] | 不溶性 |
| 21 | ステアリン酸 [CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH 分子量: 284] | 0.03(25) |

※1: 水の溶媒 100 g 中に溶解する物質のグラム数を示す。

※2: 任意の割合に溶解することを表す。

① 溶解度のカッコは温度を示す。

② 溶解度に示す ; は数値の前にある場合は熱時の溶解性を示し、数値の後にある場合は冷時の溶解性を示す。

5. ま と め

複合系の浸出試験において、主に21の可溶性有機成分(その内、同定できたのは16成分)が認められ、この内14成分はカルボン酸であり、錯体形成剤となる可能性が考えれる。これら可溶性有機成分の生因がもともとアスファルト中に存在していたものかあるいは浸出試験時に生成したのかについては、今後さらに研究が必要となる。

また、これら可溶性有機成分が浸出時間の経過と共に増加するの点及び可溶性有機成分の定量分析についても今後解明する必要がある。さらに、これら可溶性有機成分とTRU核種による錯体形成の可能性(錯体生成定数によって表される。)及びその際のTRU核種の溶解度の変化等を試験及び地球化学計算コードにより評価する必要がある。

6. 今後の計画

今後のアスファルトから浸出する可溶性有機成分の評価試験については、以下の試験を計画している。

1) 浸出する可溶性有機成分の起源確認試験

今回の浸出試験で確認された14成分の錯体形成剤となる可能性のあるカルボン酸について、浸出試験時に生成したのかあるいは試験に使用したブローンアスファルト中に存在していたのかをブローンアスファルト自体をGC/MS分析し、その起源を確認する。

7. 謝 辞

本評価試験を遂行するに当たり、浸出液の分析等に際して御協力を頂いた株式会社コベルコ
科研西神事業所有機分析室の立花氏を始め関係者の方々に感謝の意を表します。

8. 参考文献

- 1) 加川昭夫, 須黒寿康, 福本雅弘, 宮本陽一, 中西芳雄, 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 : PNC PN8410-94-078, P10(1994)
- 2) 松原三千郎, アスファルトの分析法・総説 : アスファルト118, vol. 22, No. 118, 社団法人日本アスファルト協会(1979)
- 3) G. P. Vassilev, ch. Daier, Alkaline solution-bitumen interaction: Journal of Nuclear Materials, vol. 187, P99-102(1992)
- 4) 大木道則, 化学大辞典 : 1 版, P490, 東京化学同人(東京), (1989)
- 5) 永井彰一郎, 化学便覧基礎編 I : 1 版, 丸善(東京), (1966)
- 6) 佐野いさむ, 産業廃水ため池の悪臭対策の一例 : 悪臭の研究, vol. 12, No. 57, P. 1-8(1983)
- 7) R. A. Poduska, B. D. Anderson, Successful storage lagoon odor control from an industrial activated sludge system: Proc. Ind. Waste. cont., vol. 34, , p. 214-228 (1980)
- 8) R. A. Poduska, B. D. Anderson, Successful storage lagoon odor control: J. Water. Pollut. Control Fed., vol. 53, No. 3, P. 299-310(1981)
- 9) L. G. Hepler, C. Dobrogowska, K. Kasperski, Water soluble substances from heavy oil and tar sands bitumens -An overview: Oil Freshw. chem. Biol. countermeas. Technol. 1, p3-9, (1987)
- 10) 日本化学会編, 化学便覧基礎編工, 丸善, (1966)
- 11) 有機合成化学協会, 有機化学ハンドブック, (1973)

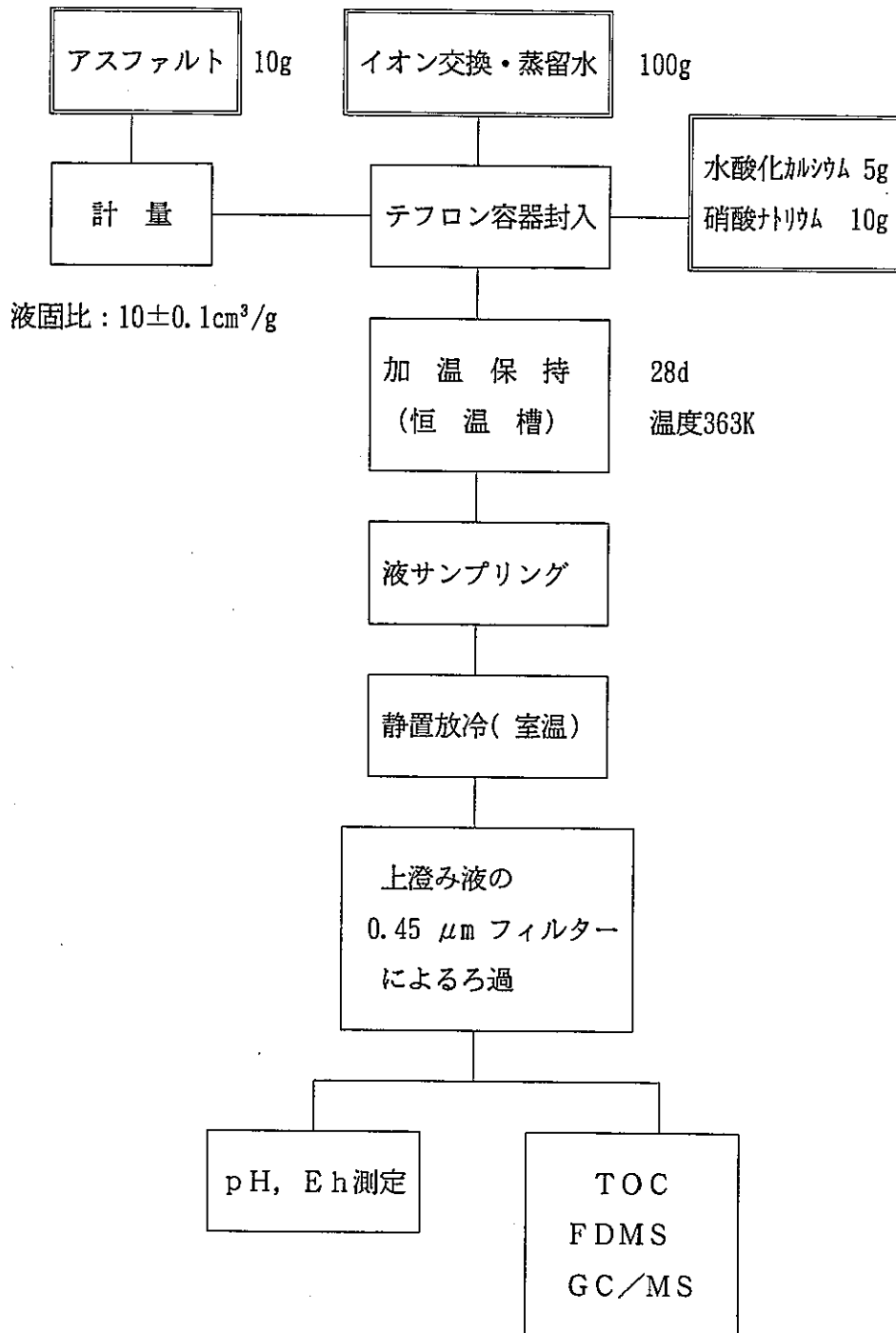


図-1 363K, アスファルト+水酸化カルシウム+硝酸ナトリウム+水の複合系浸出試験手順

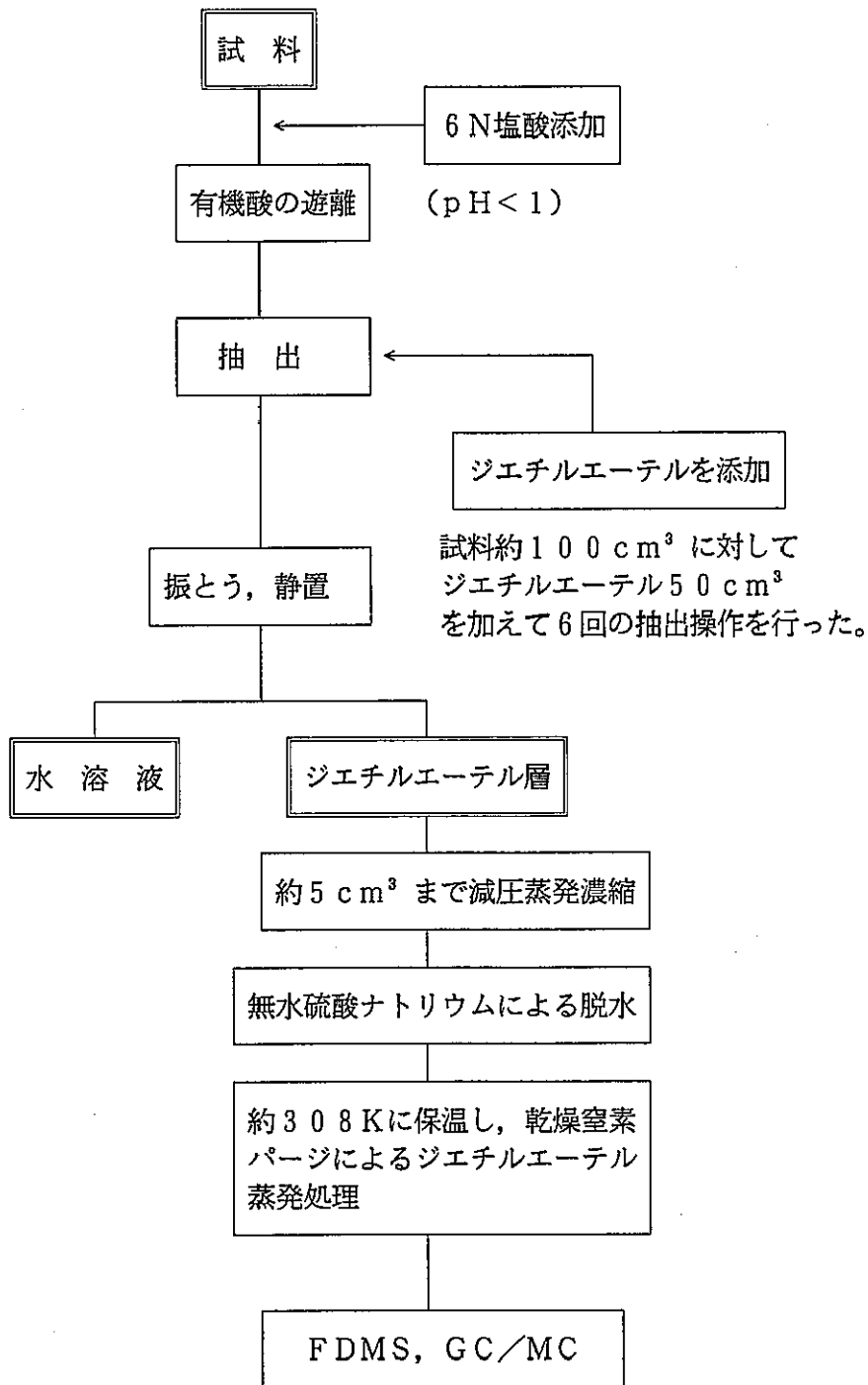


図-2 可溶性有機成分の分子量分布測定及び定性分析手順

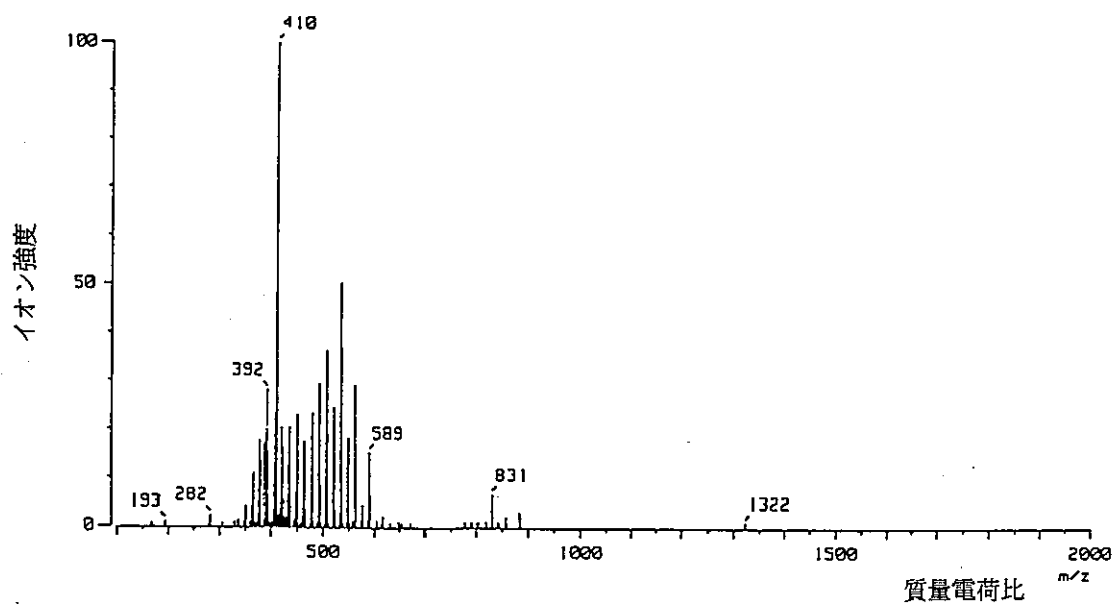


図-3 装置ブランクの分子量分布

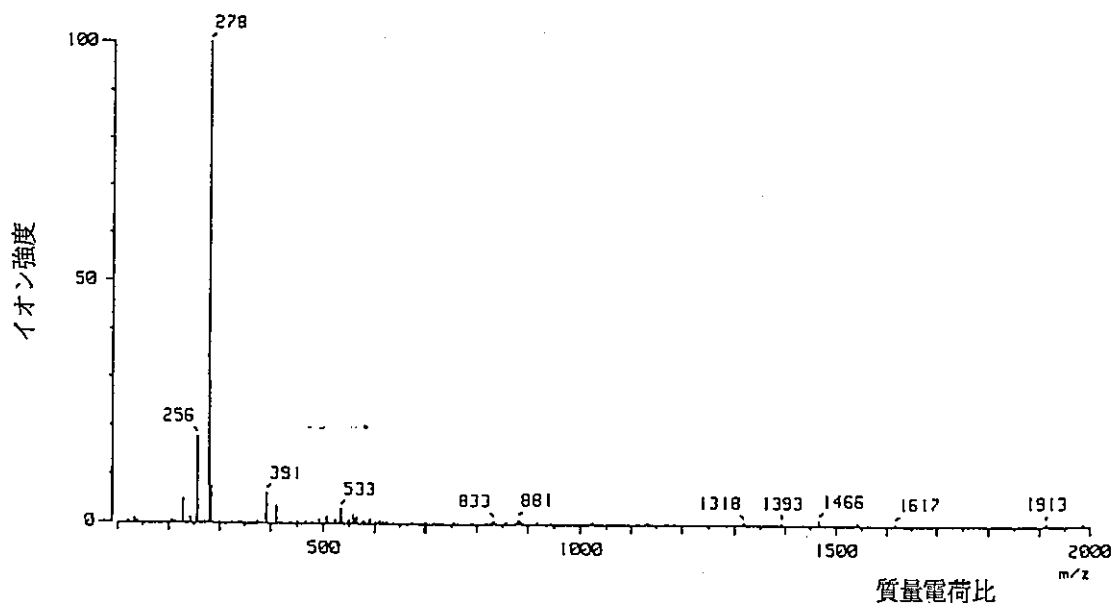


図-4 操作ブランクの分子量分布

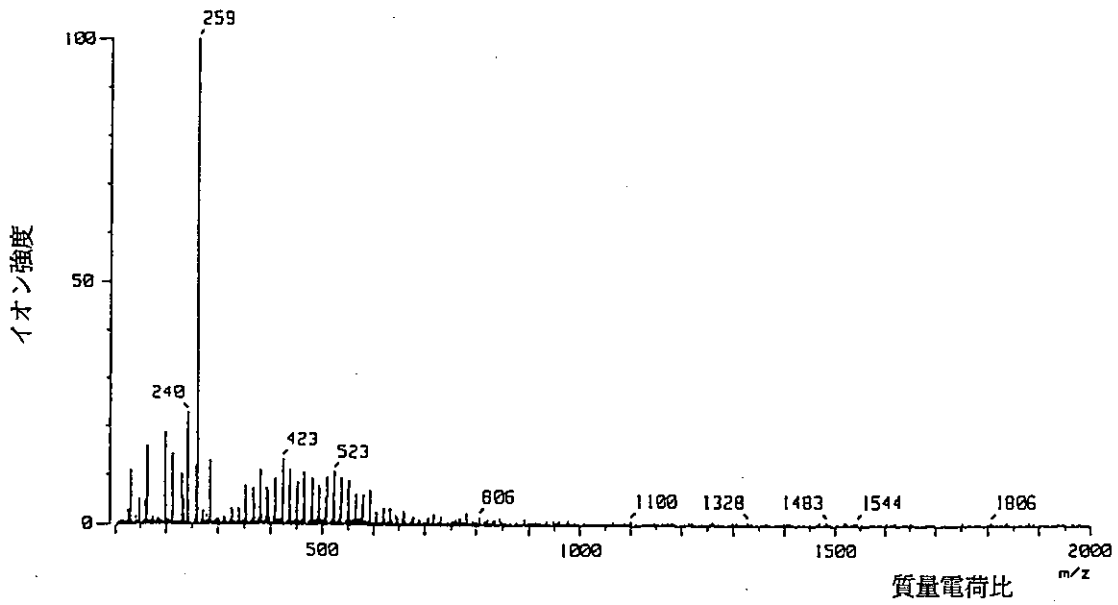


図-5 ブランク28dの分子量分布

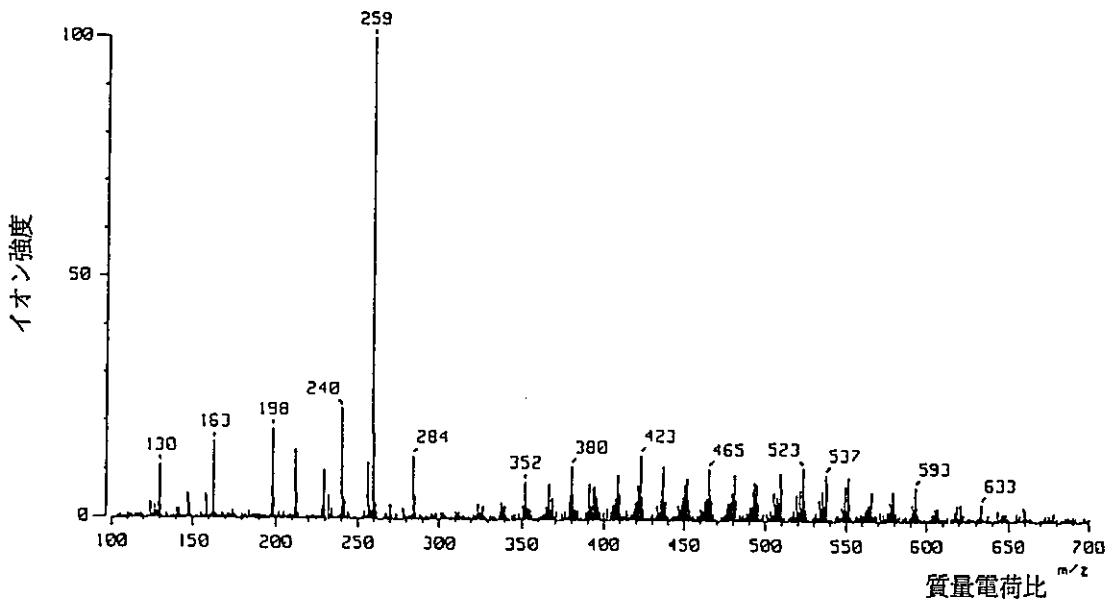


図-6 ブランク28dの分子量分布 (m/z 100-700) (図-5の拡大)

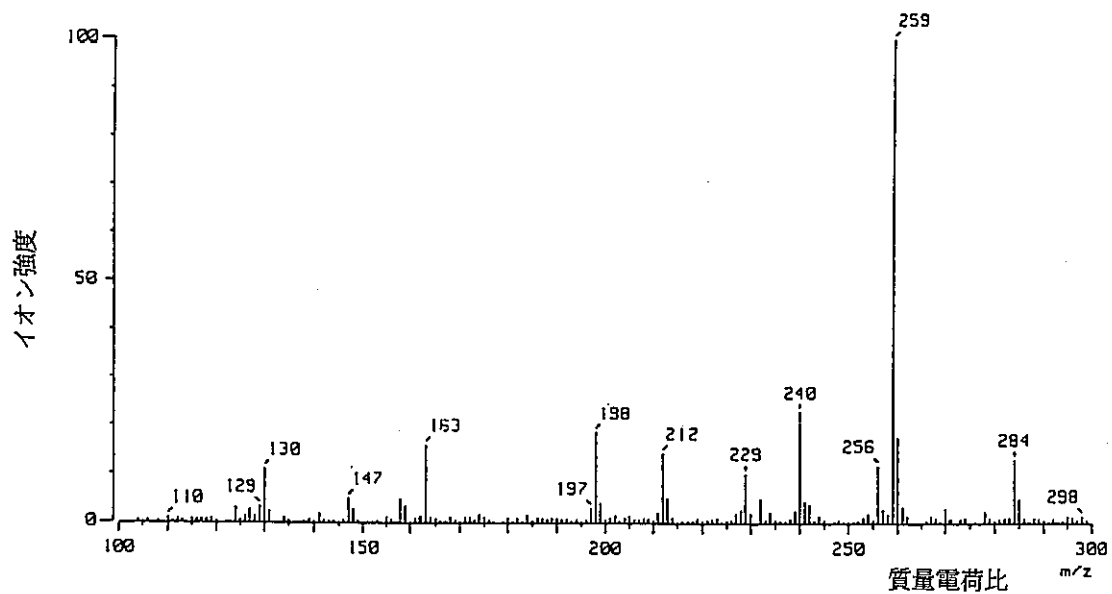


図-7 ブランク28dの分子量分布 (m/z 100-300) (図-5の拡大)

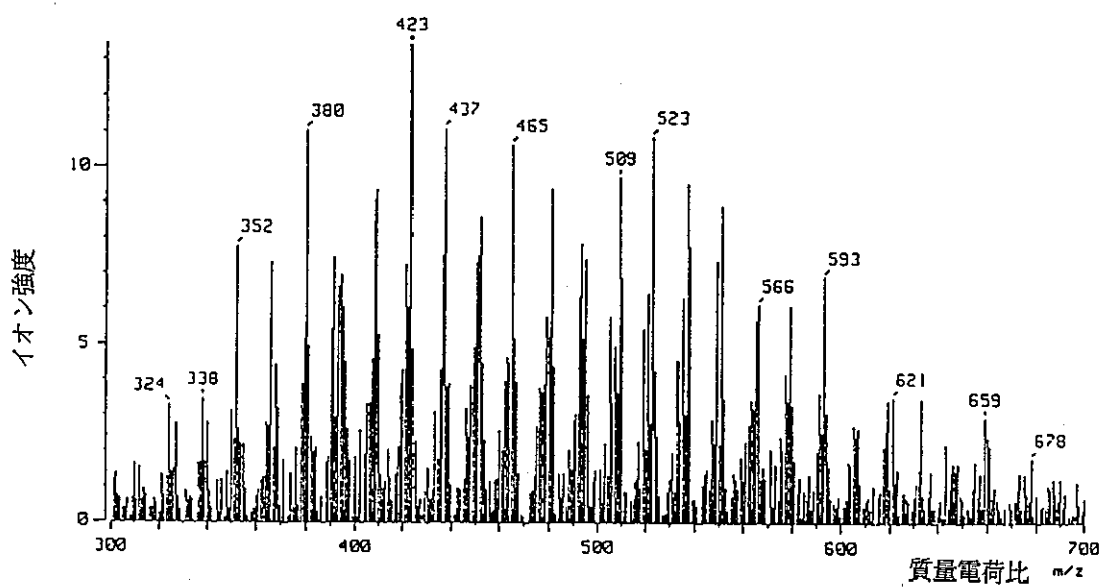


図-8 ブランク28dの分子量分布 (m/z 300-700) (図-5の拡大)

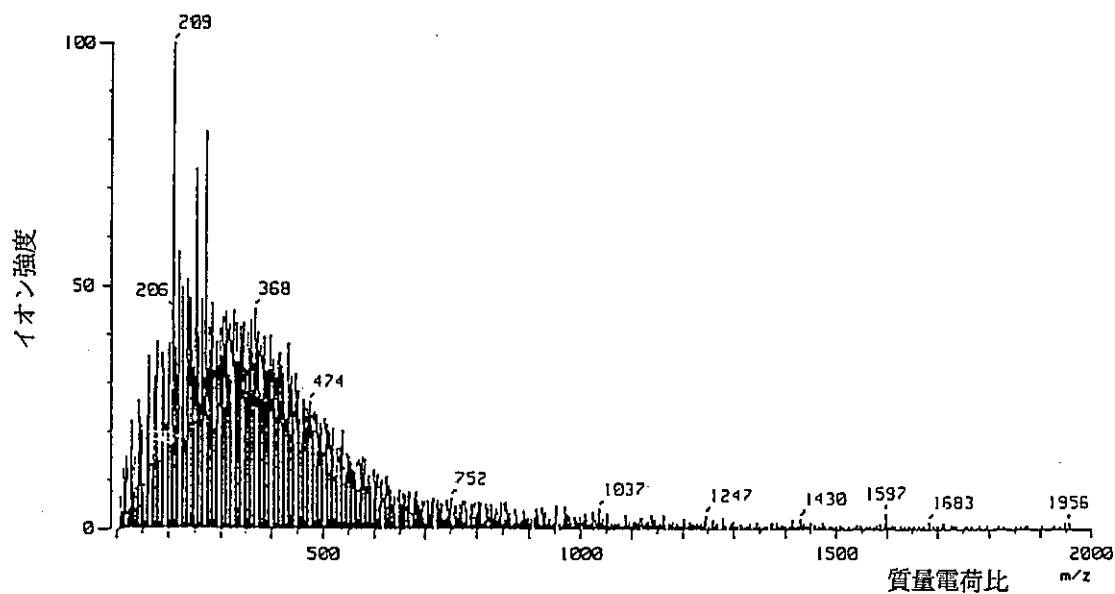


図-9 浸出液28dの分子量分布

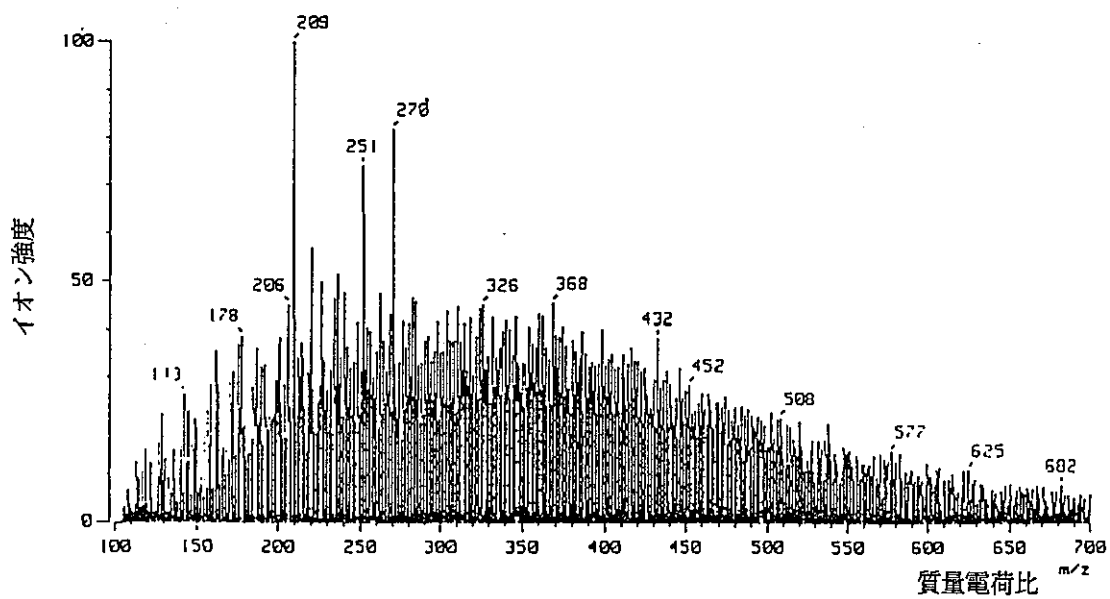


図-10 浸出液28dの分子量分布 (m/z 100-700) (図-9の拡大)

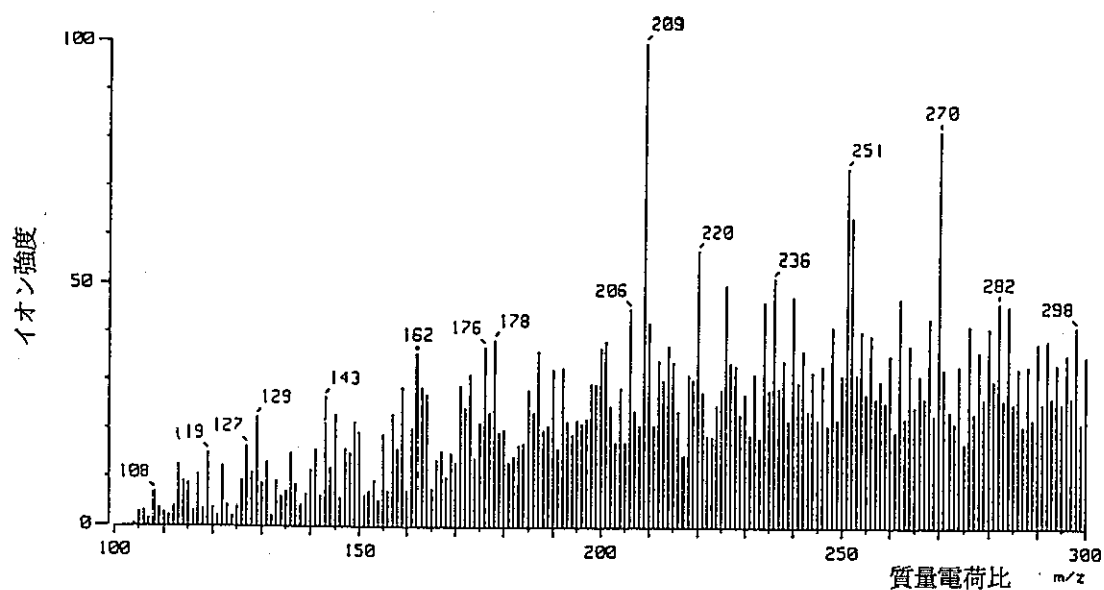


図-11 浸出液28dの分子量分布 (m/z 100-300) (図-9の拡大)

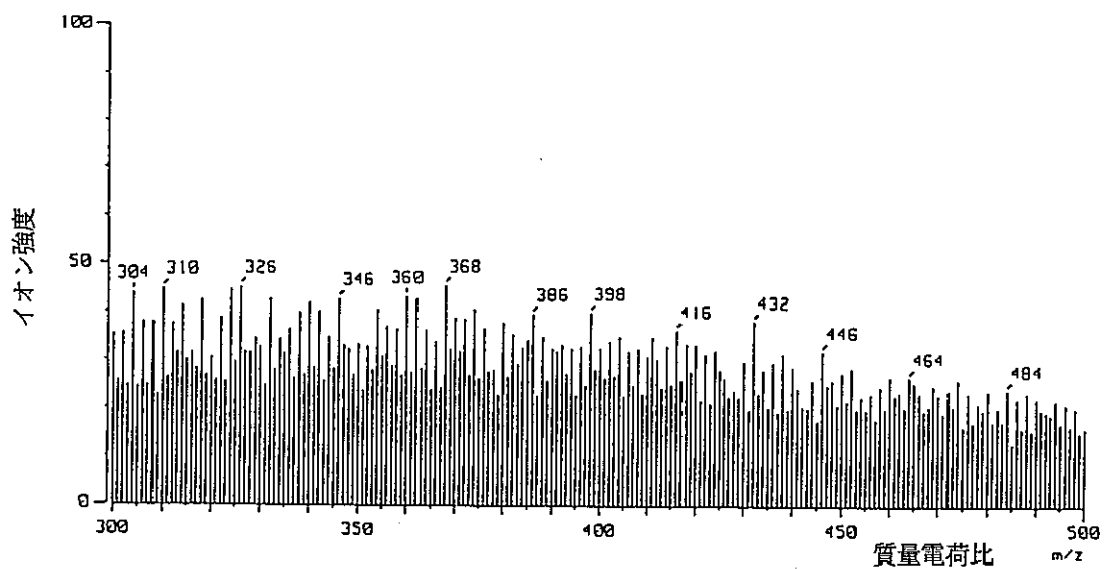


図-12 浸出液28dの分子量分布 (m/z 300-500) (図-9の拡大)

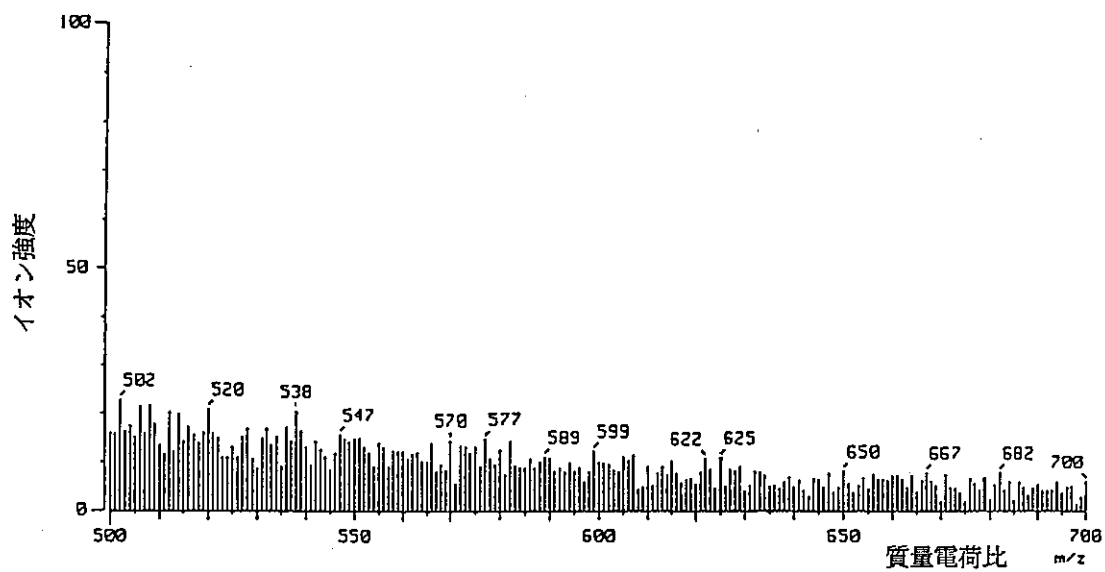


図-13 浸出液28dの分子量分布 (m/z 500-700) (図-9の拡大)

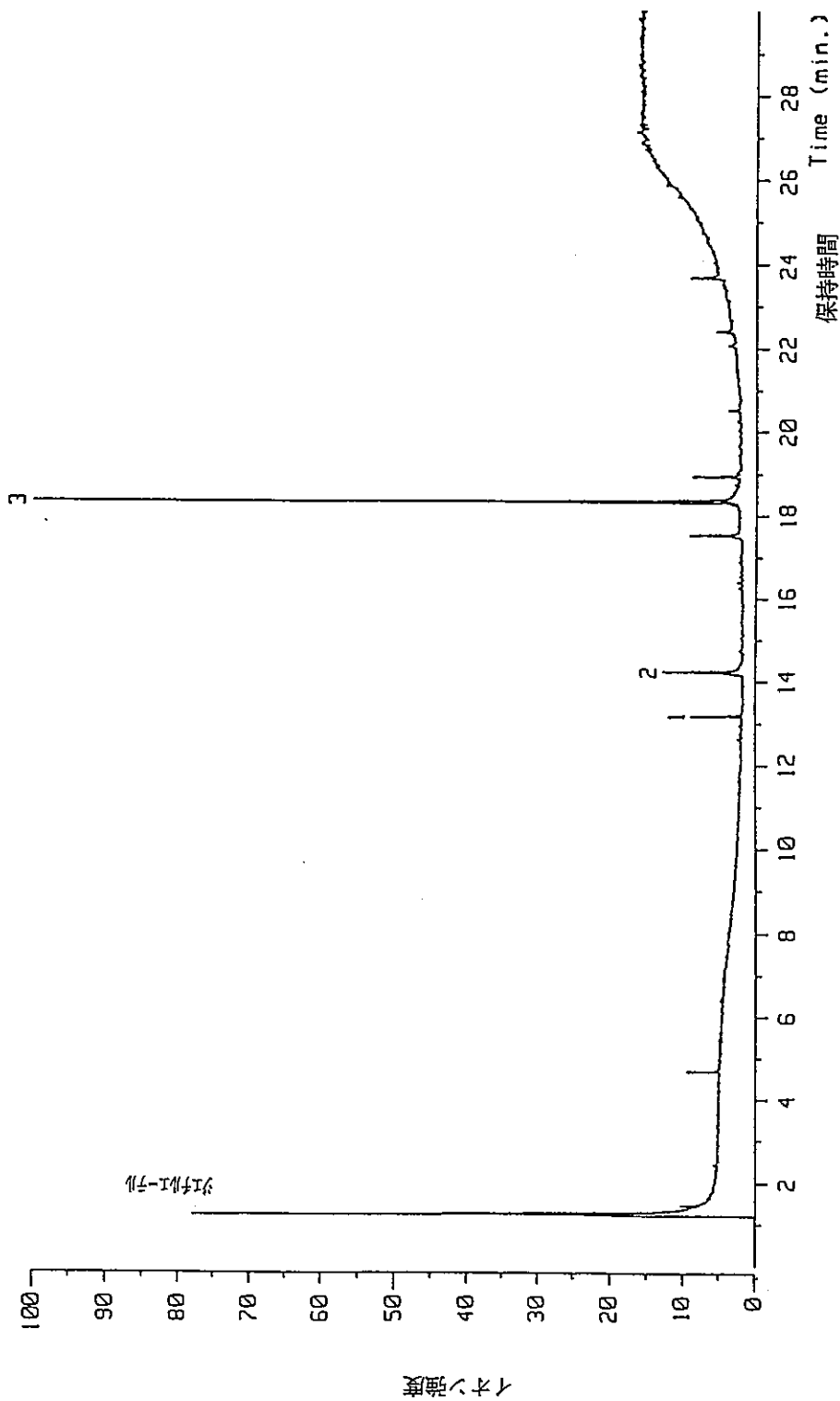


図-14 操作ブランクのトータルイオンクロマトグラム

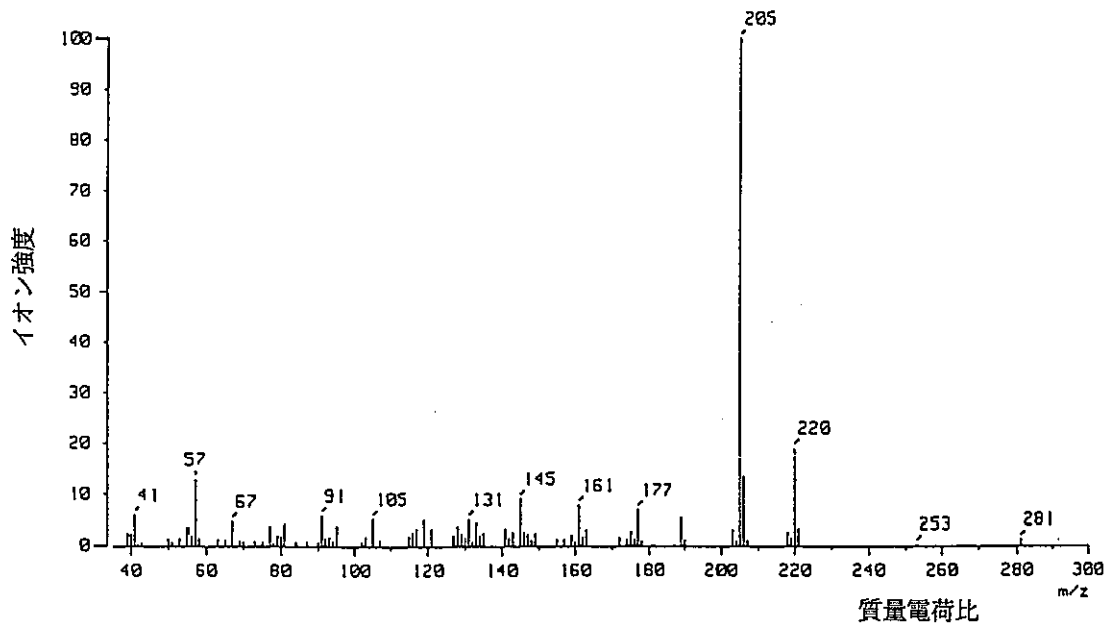


図-15 成分No.1のマススペクトル

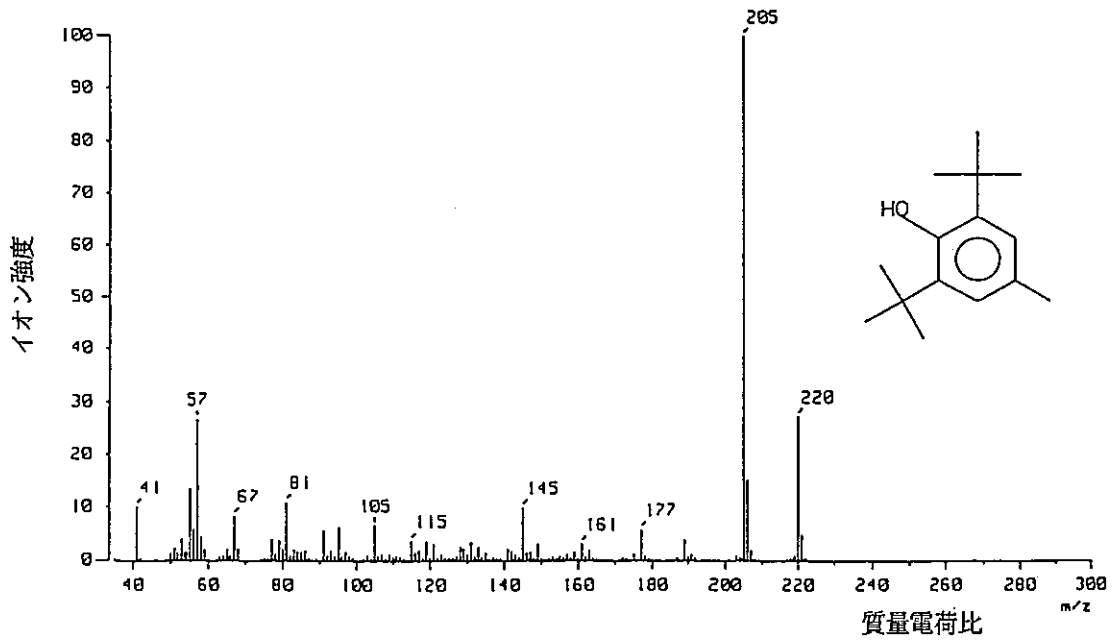


図-16 1-メチル-2,6-tert-ブチルフェノールの標準マススペクトル

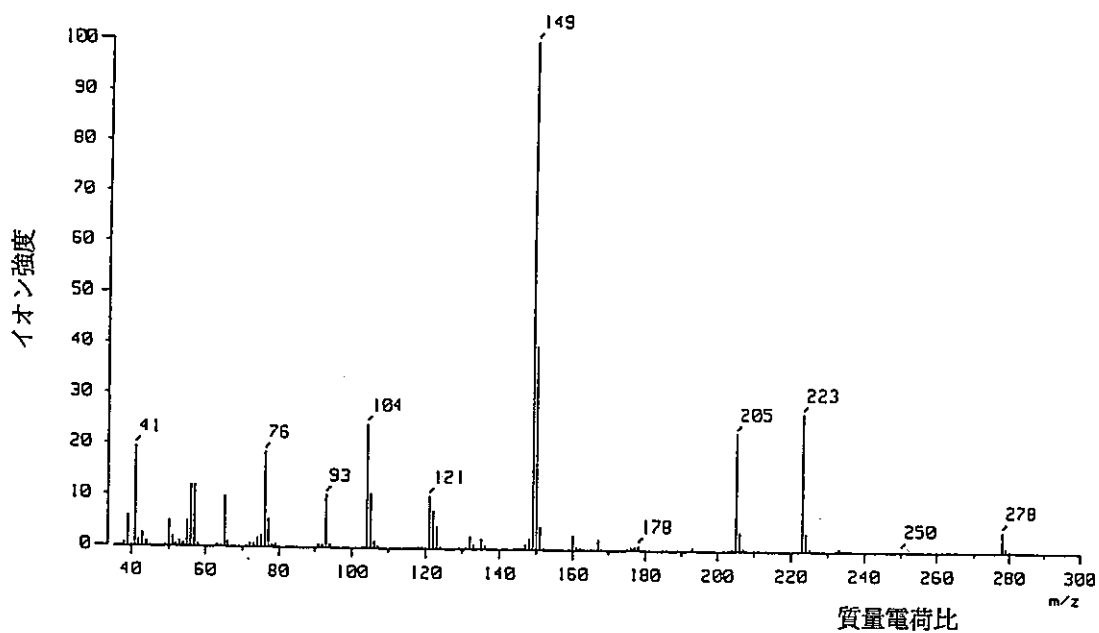


図-17 成分No.3のマスペクトル

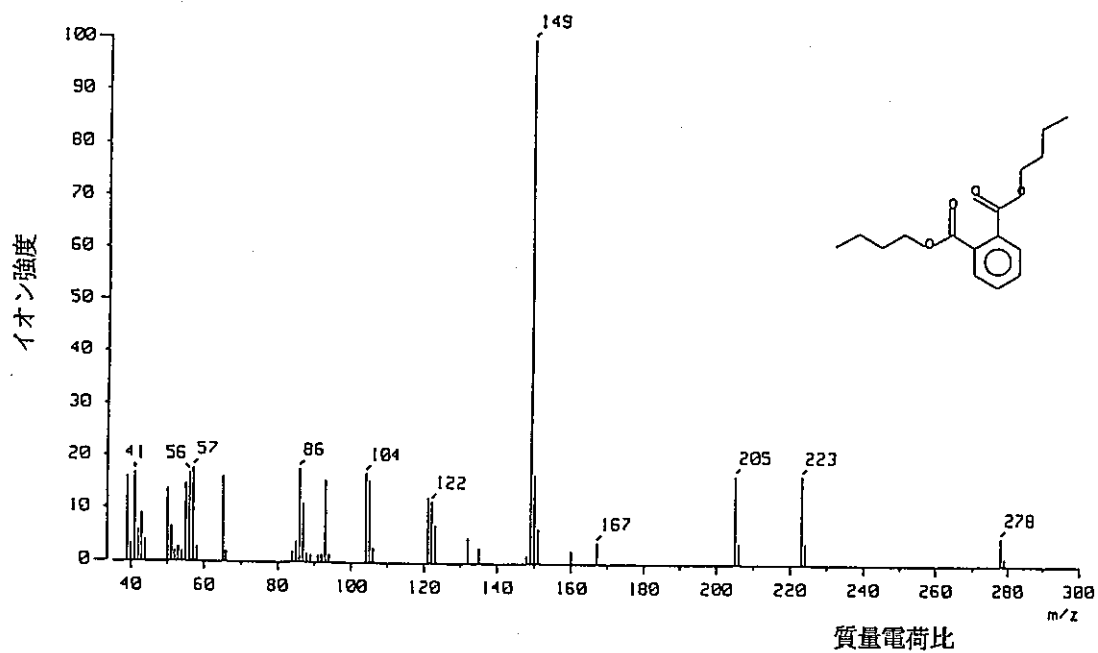


図-18 フタル酸ジブチルエステルの標準マスペクトル

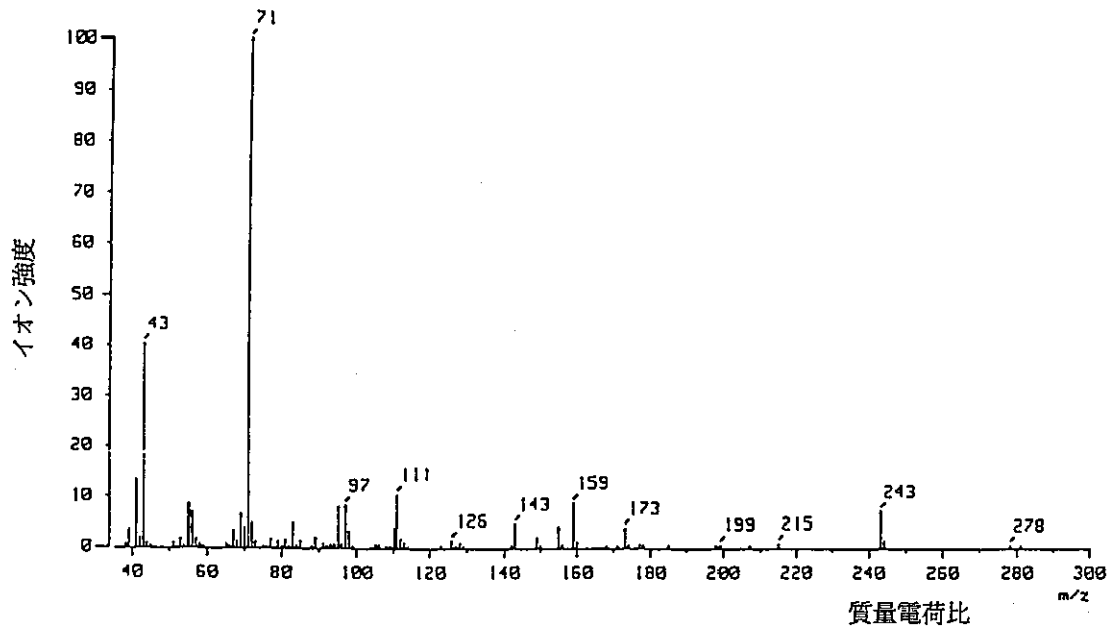
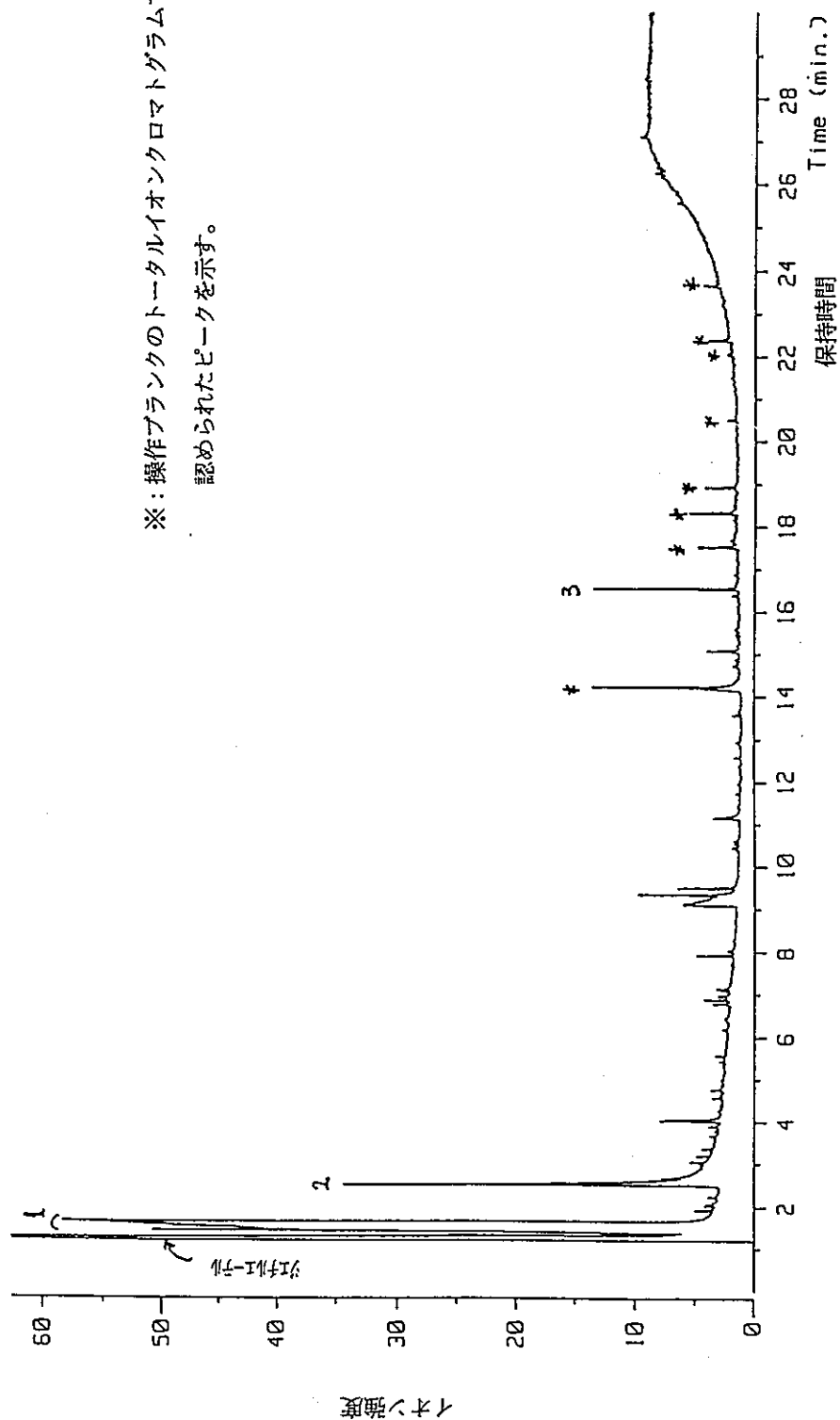


図-19 成分No. 2 のマススペクトル

(成分No. 2 のマススペクトルに該当する標準スペクトルは見当らなかった。)



※：操作ブランクのトータルイオンクロマトグラムでも
認められたピークを示す。

図-20 ブランク28dのトータルイオンクロマトグラム

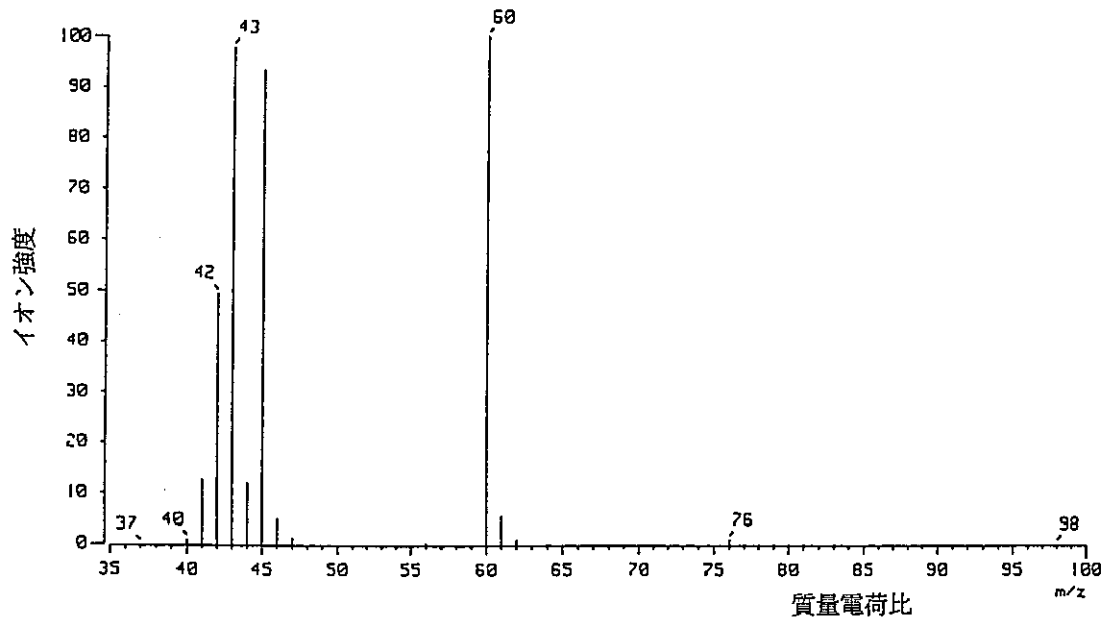


図-21 成分No. 1のマスペクトル

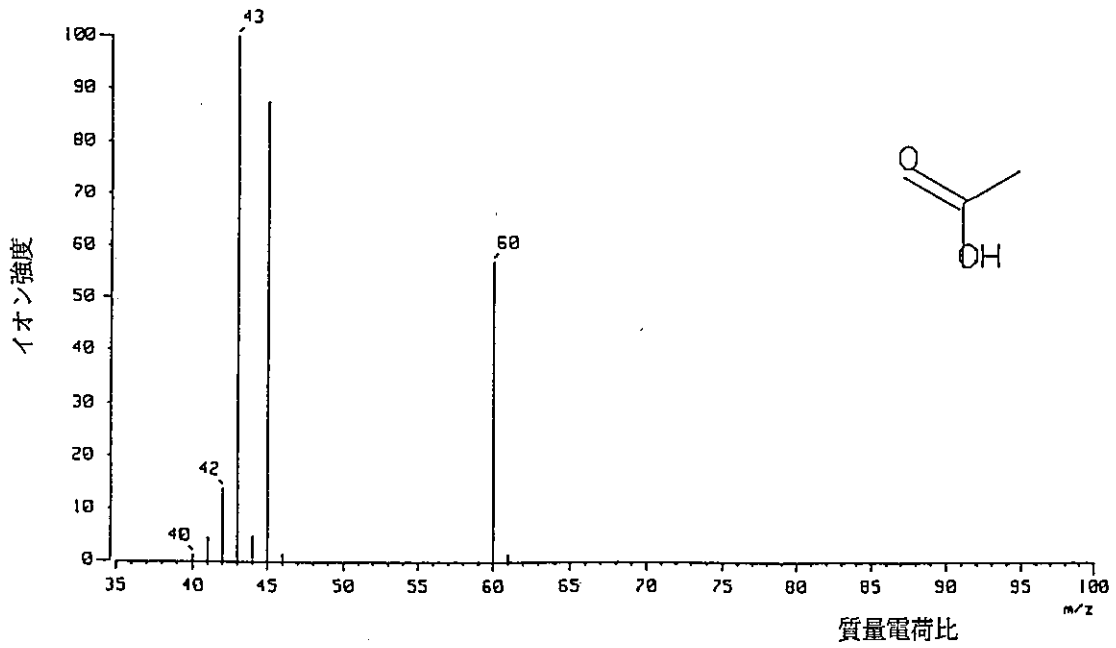


図-22 酢酸の標準マスペクトル

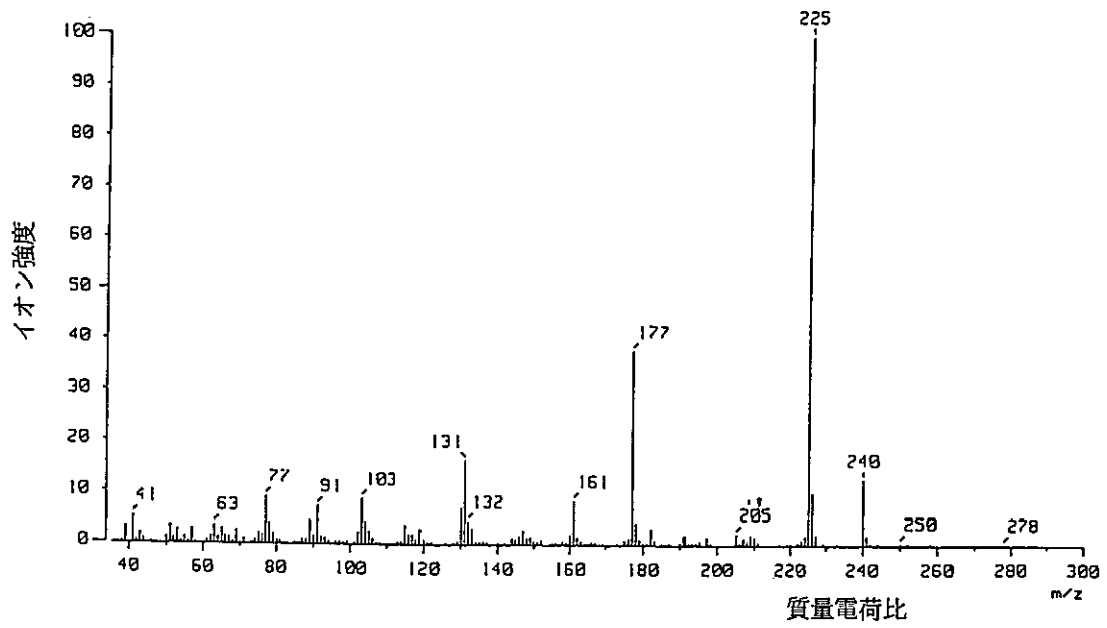


図-23 成分No. 3のマススペクトル

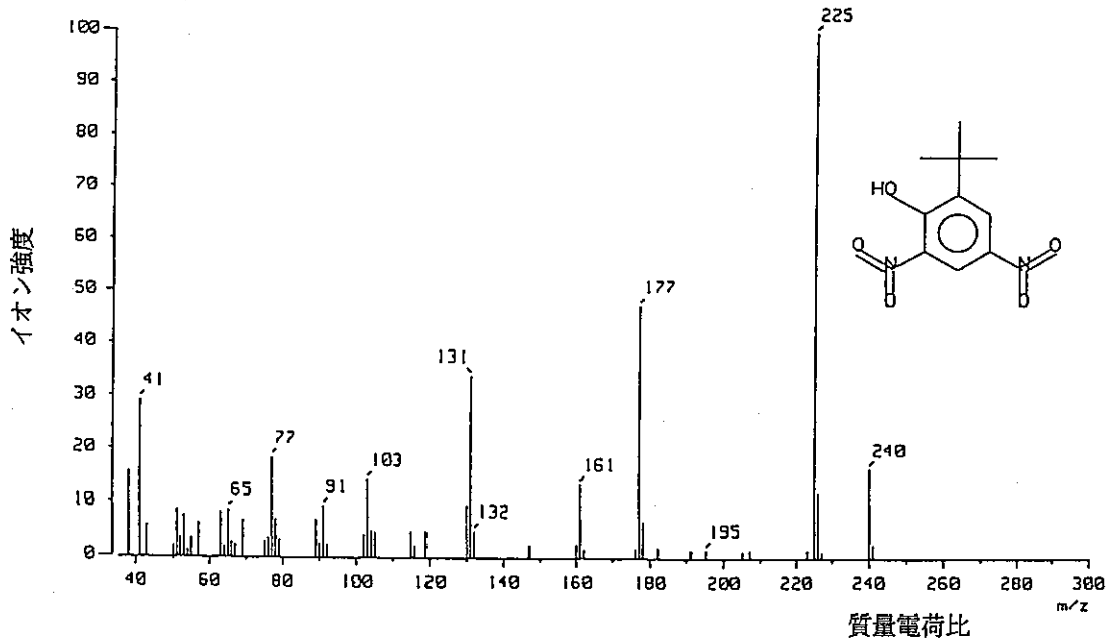


図-24 o-tert-ブチルジニトロフェノールの標準マススペクトル

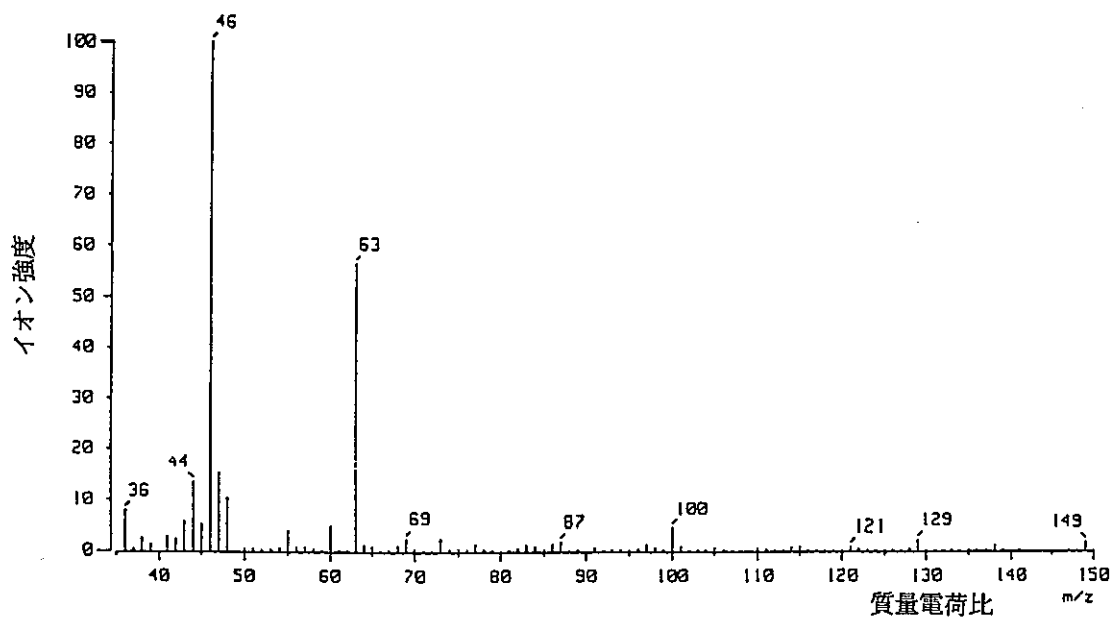


図-25 成分No. 2 のマススペクトル

(成分No. 2 のマススペクトルに該当する標準スペクトルは見当らなかった。)

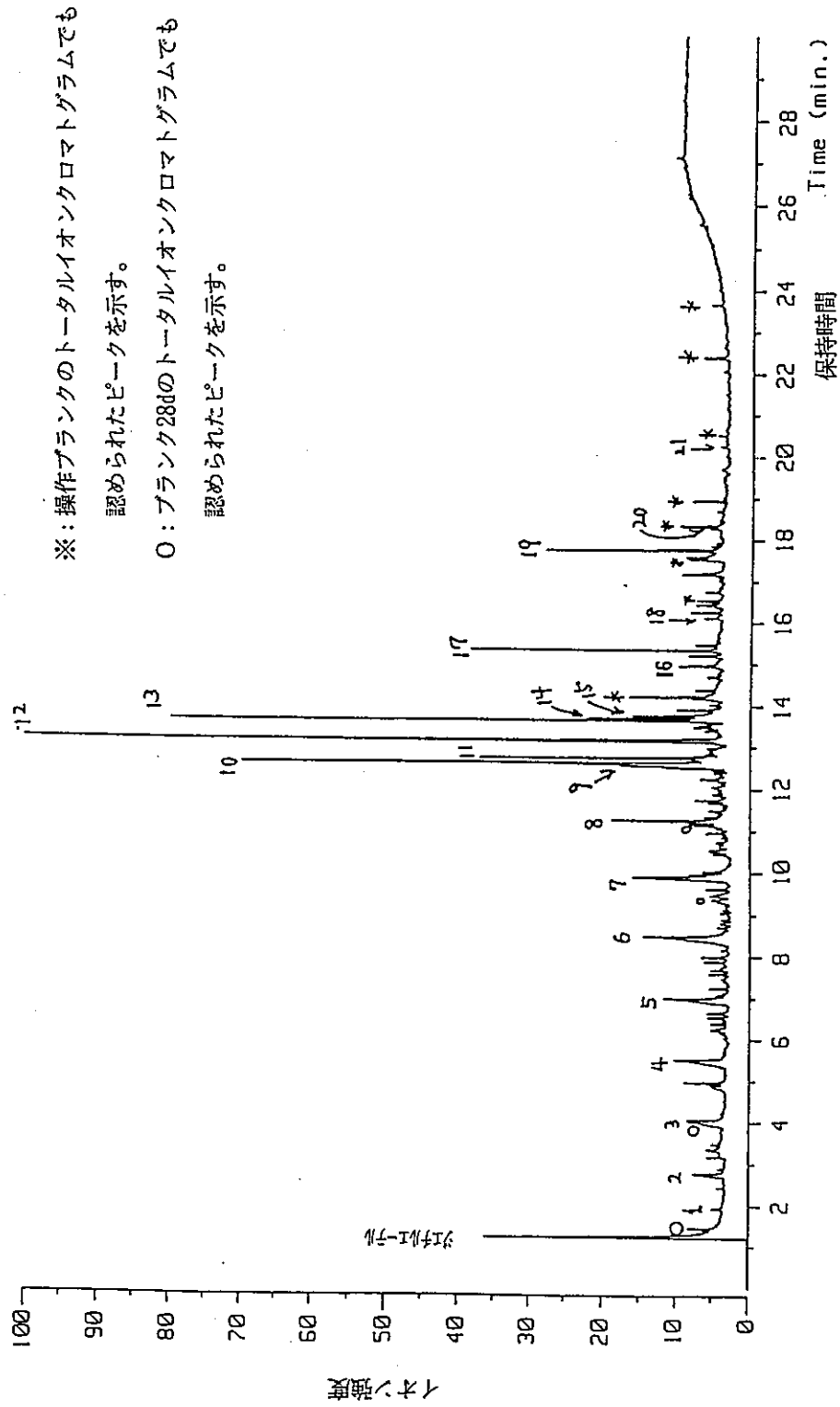


図-26 浸出液28dのトータルイオンクロマトグラム

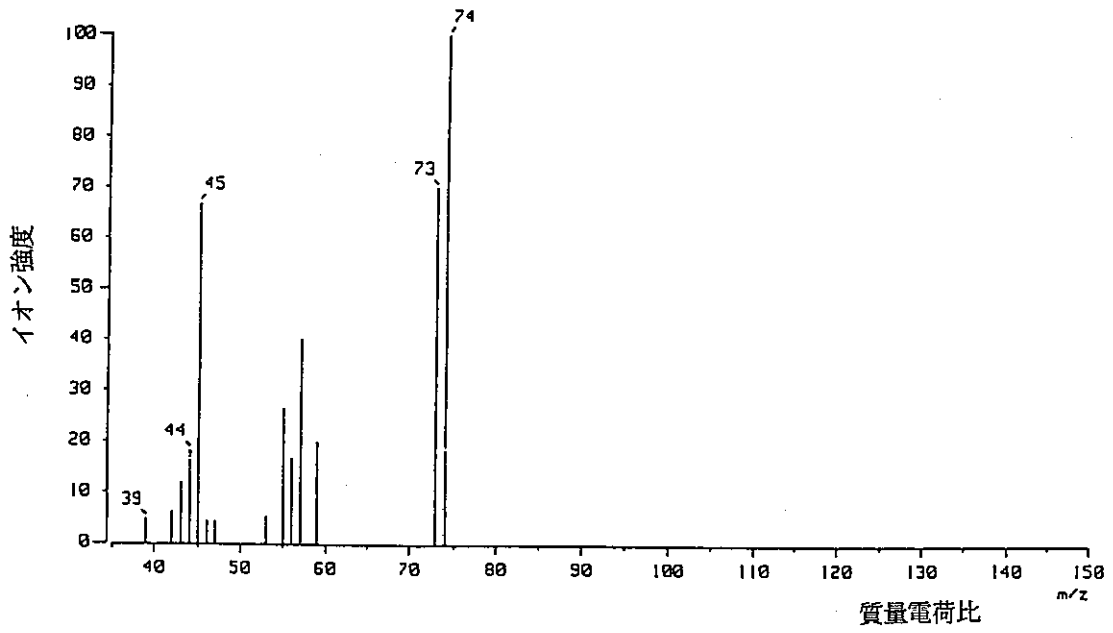


図-27 成分No.1のマスペクトル

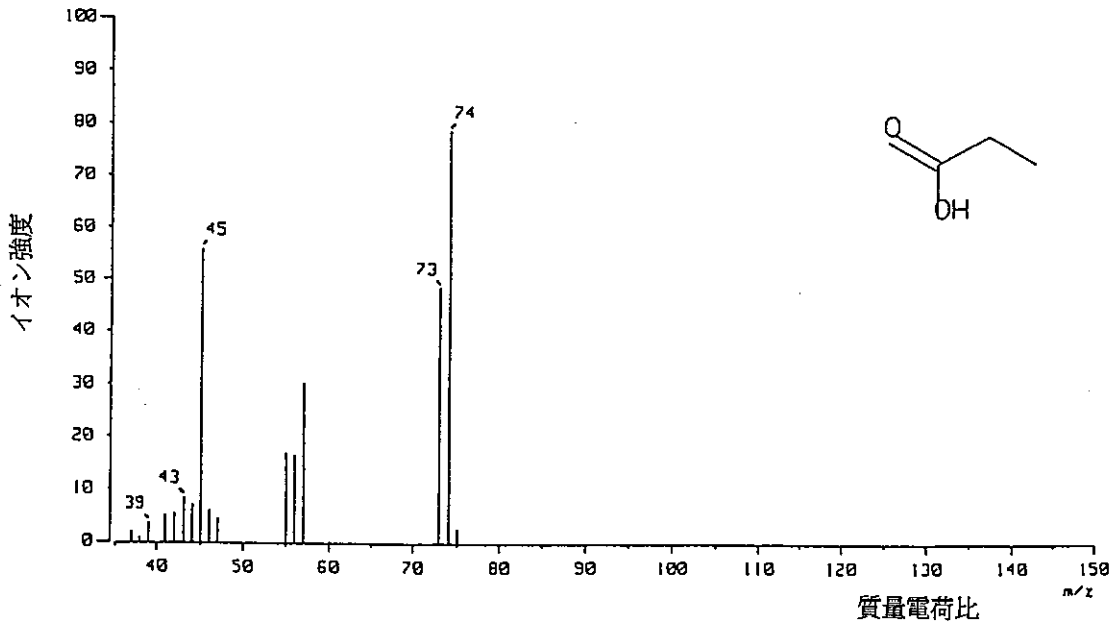


図-28 プロピオン酸の標準マスペクトル

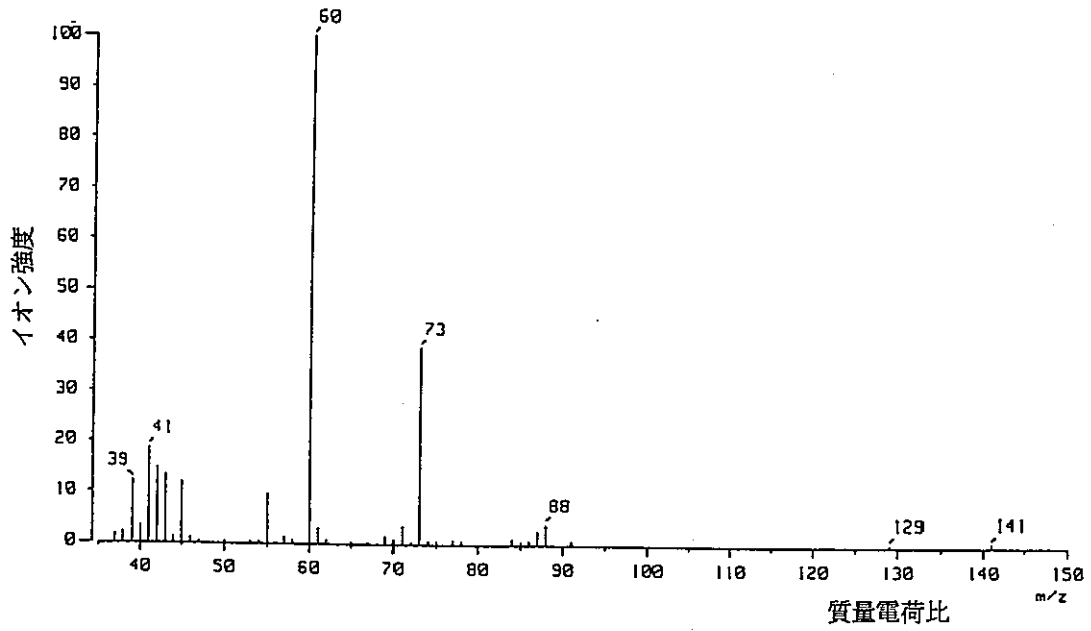


図-29 成分No. 2 のマススペクトル

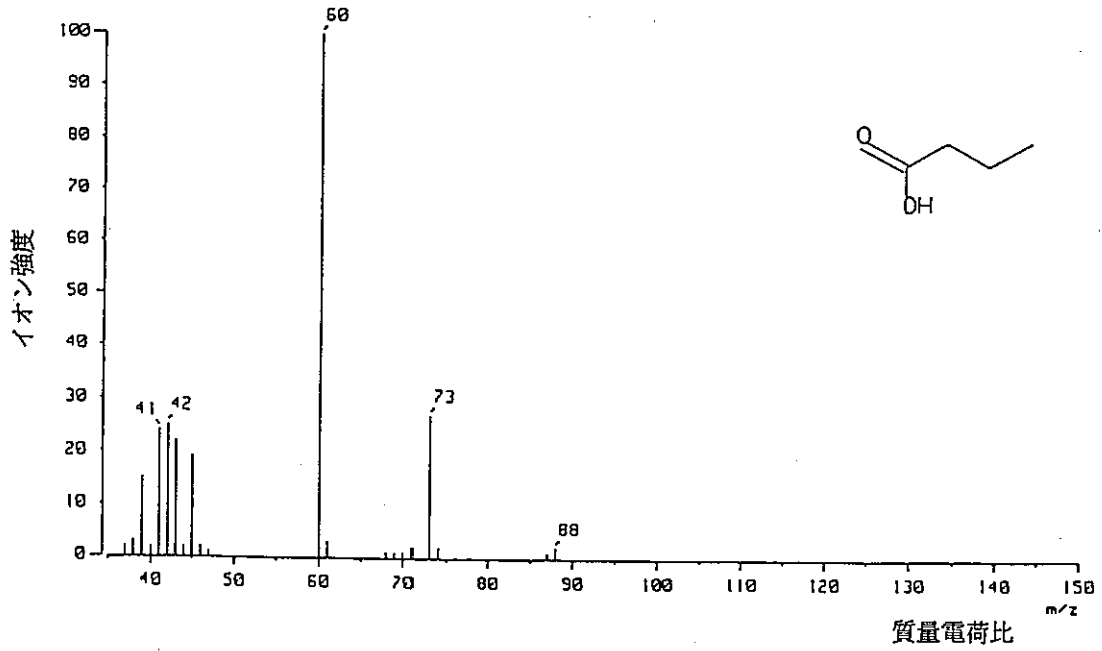


図-30 酢酸の標準マススペクトル

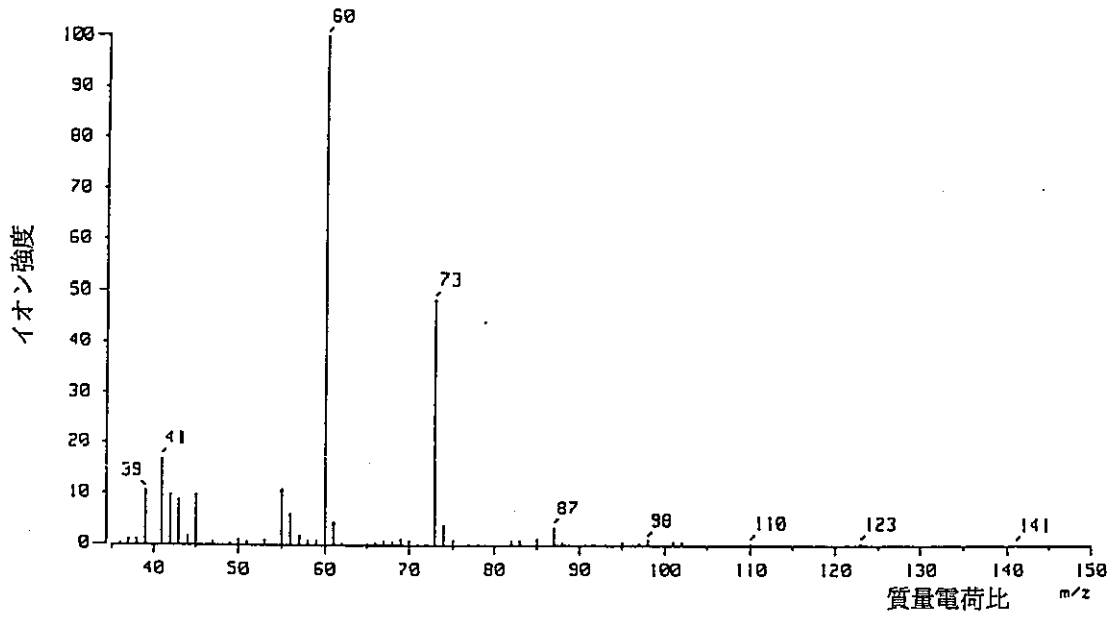


図-31 成分No. 3のマスペクトル

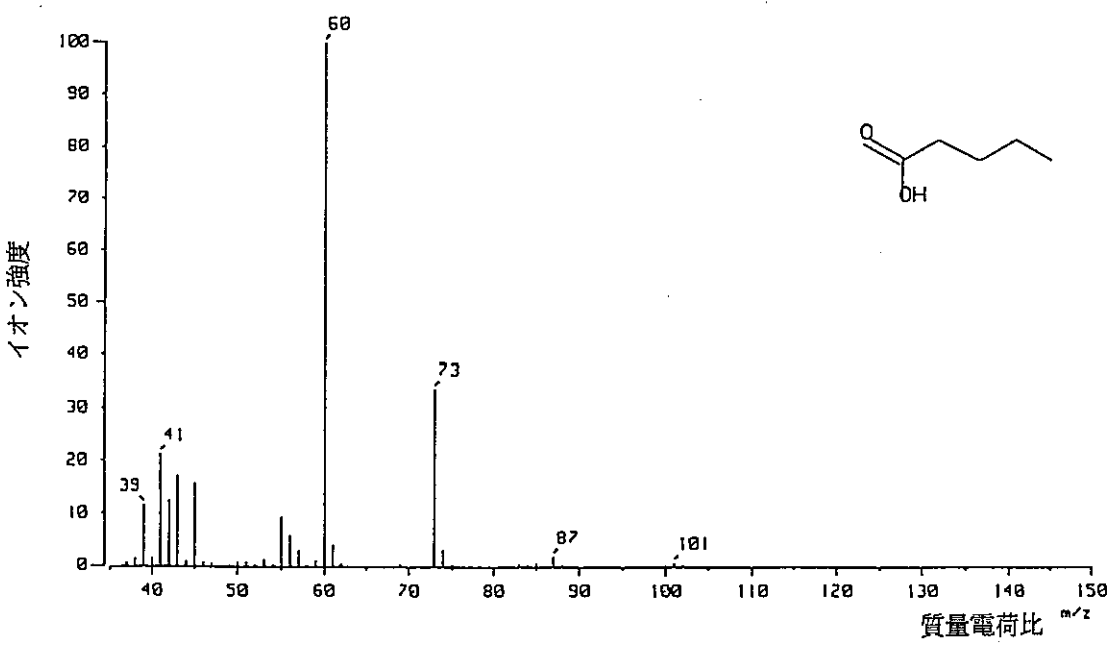


図-32 吉草酸の標準マスペクトル

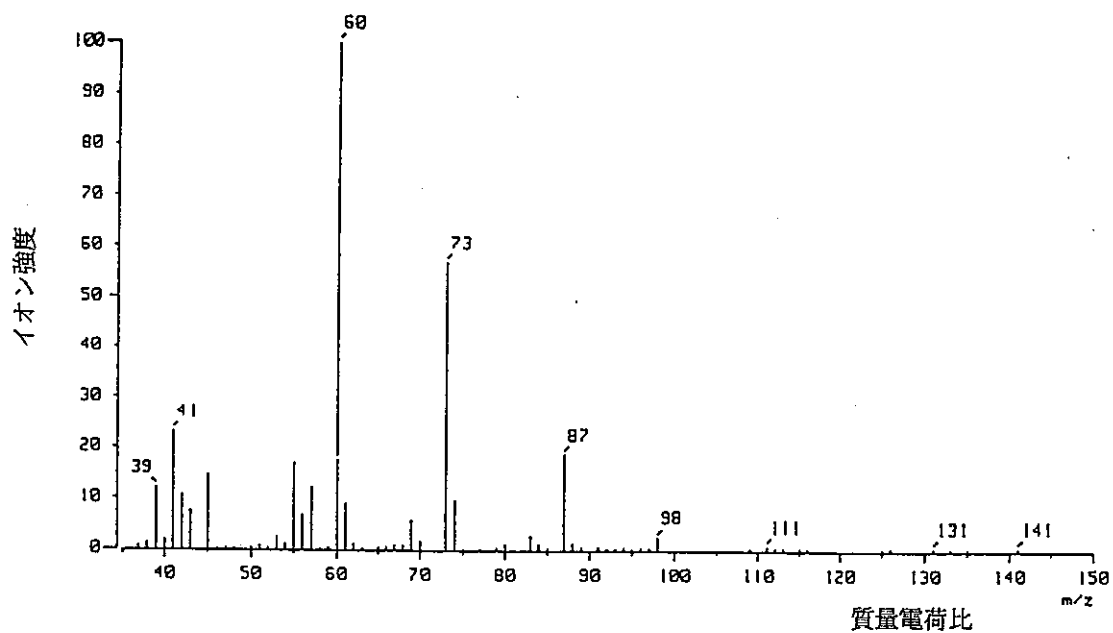


図-33 成分No. 4 のマススペクトル

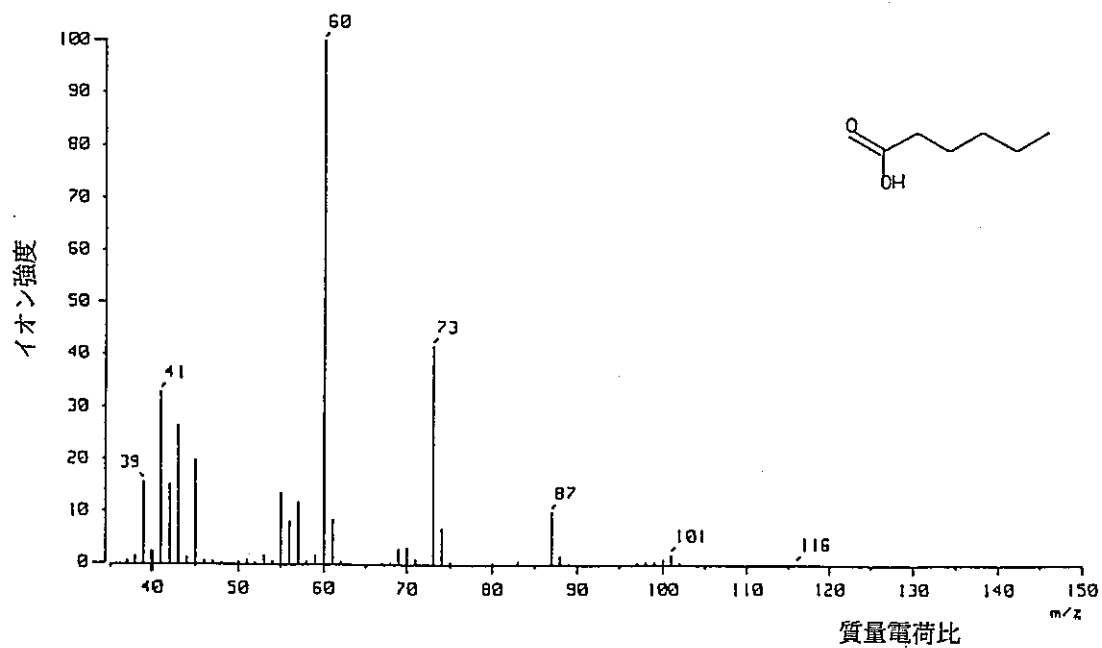


図-34 カプロン酸の標準マススペクトル

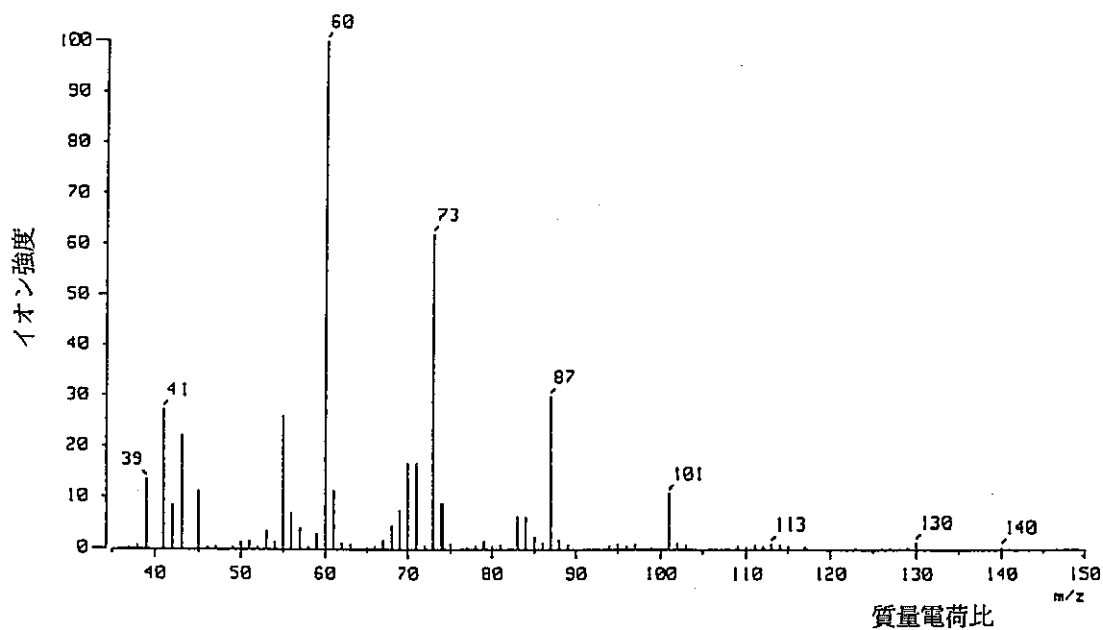


図-35 成分No. 5のマスペクトル

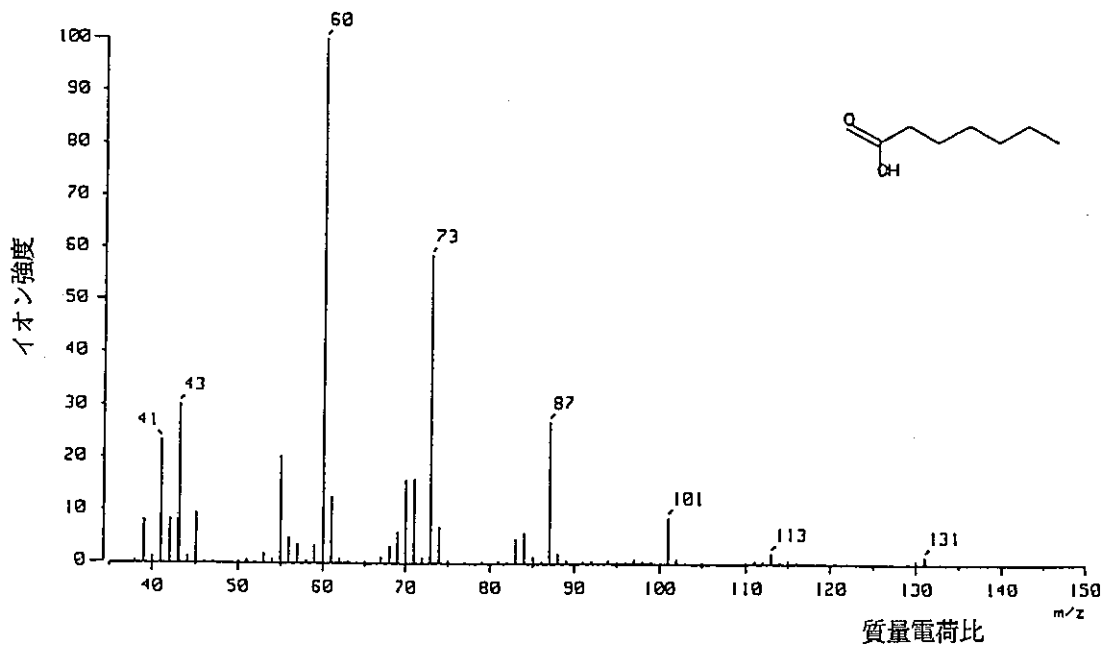


図-36 ヘプタン酸の標準マスペクトル

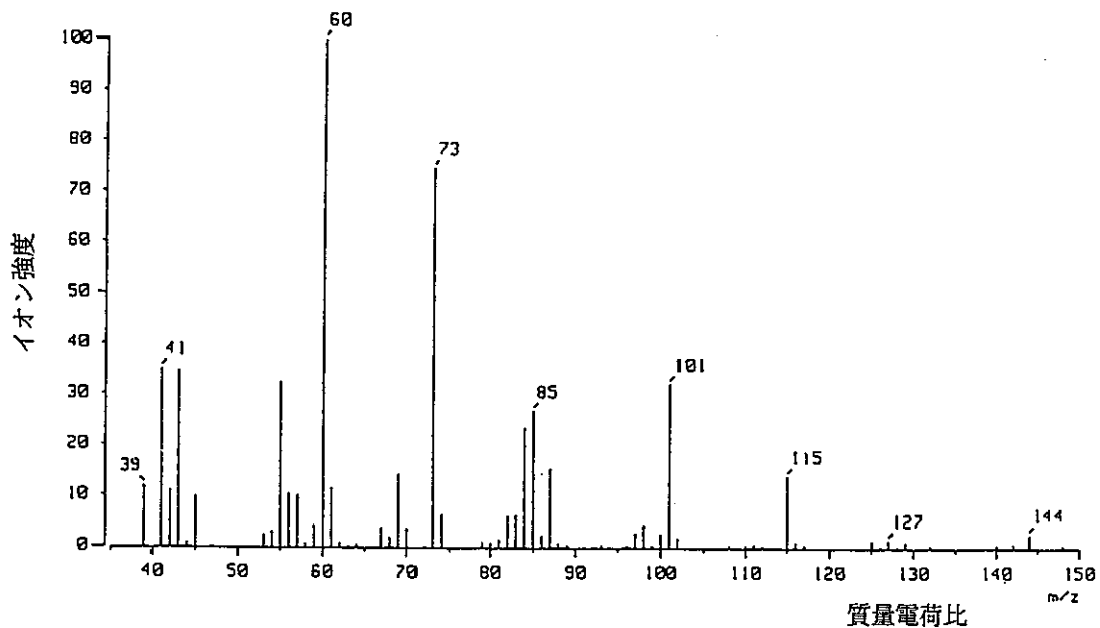


図-37 成分No.6のマススペクトル

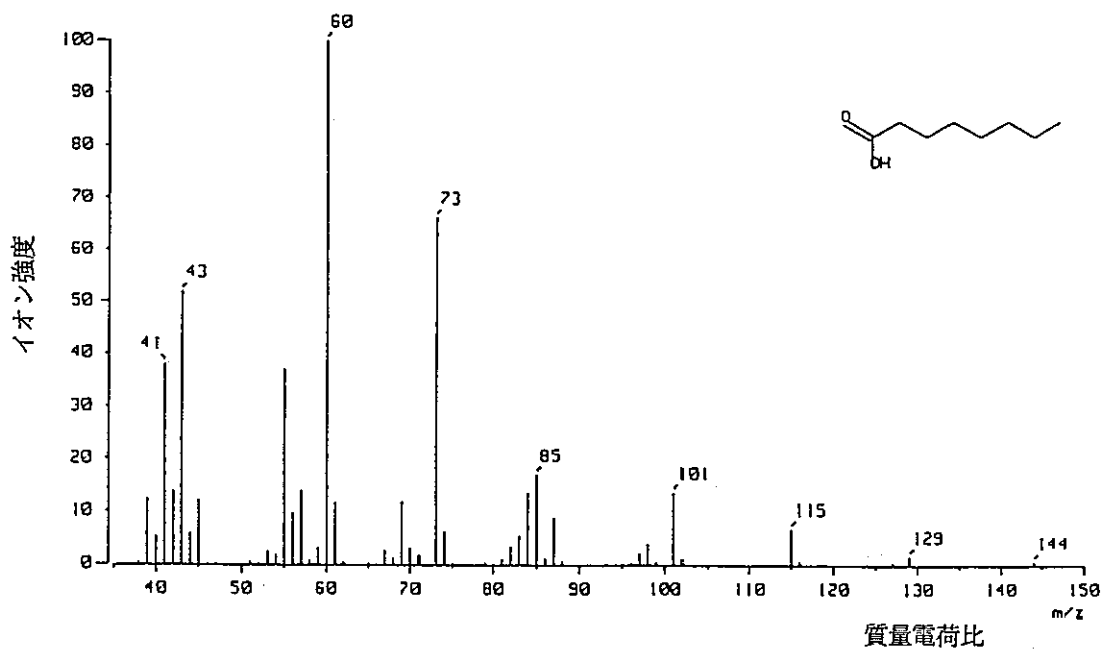


図-38 カプリル酸の標準マススペクトル

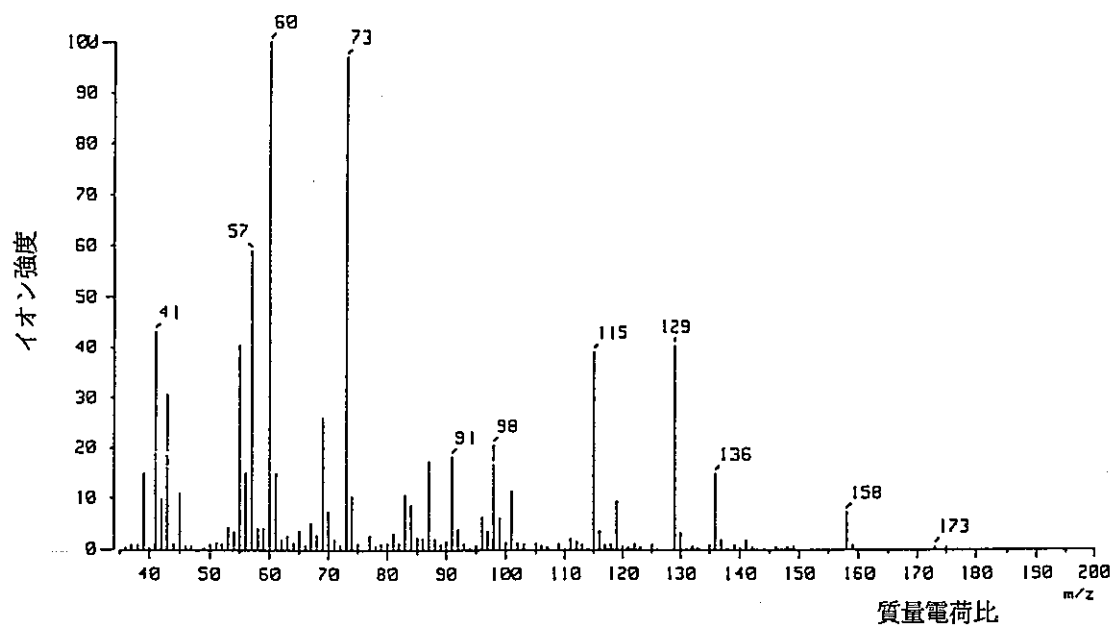


図-39 成分No.7のマススペクトル

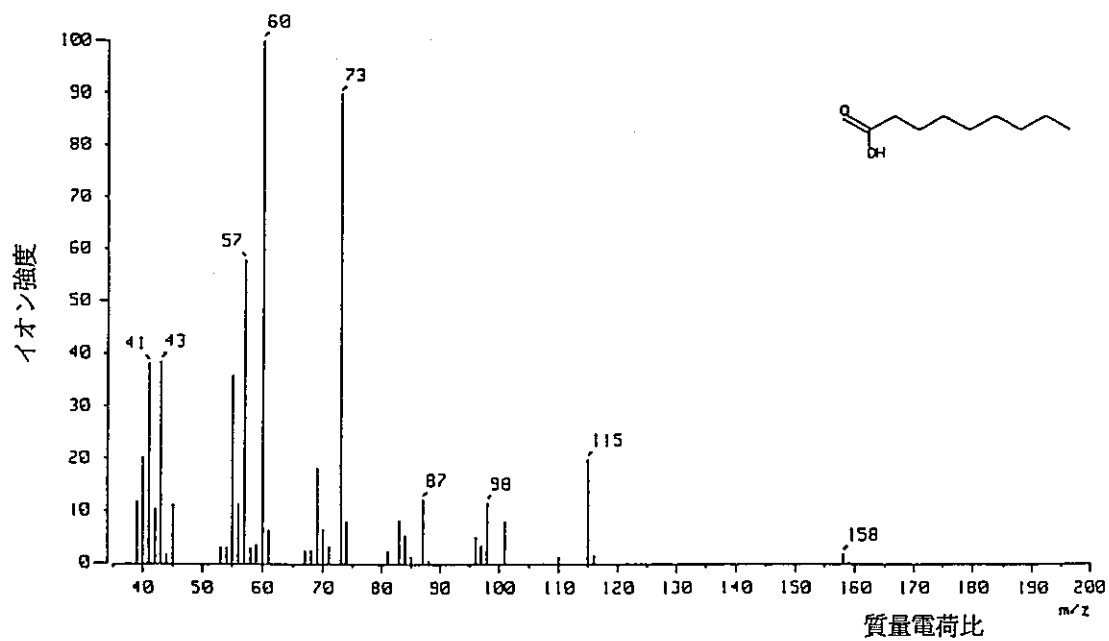


図-40 ノナン酸の標準マススペクトル

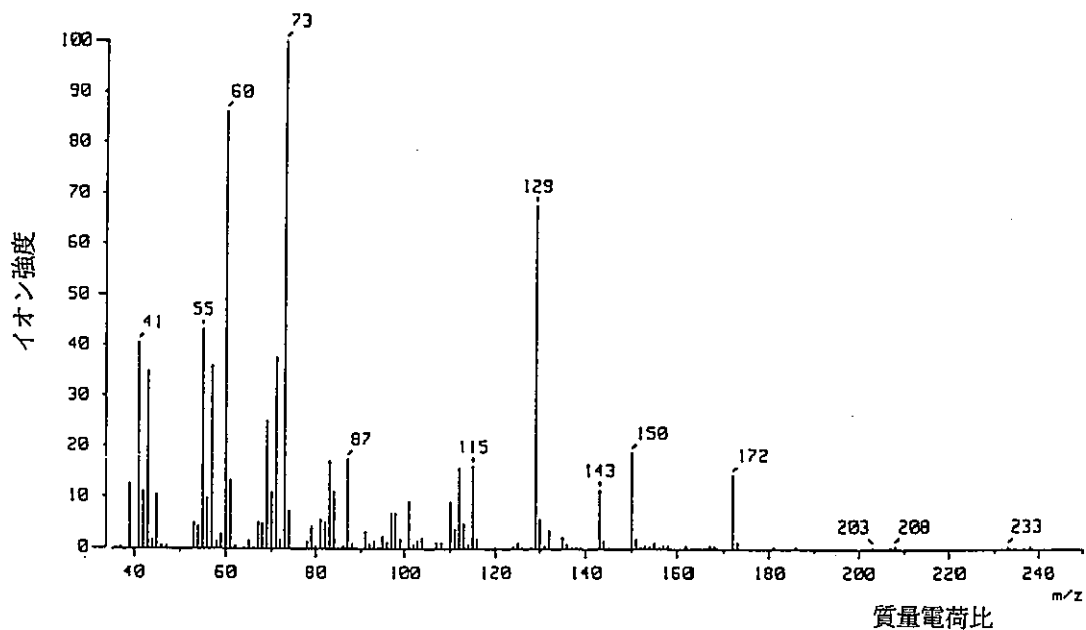


図-41 成分No. 8 のマススペクトル

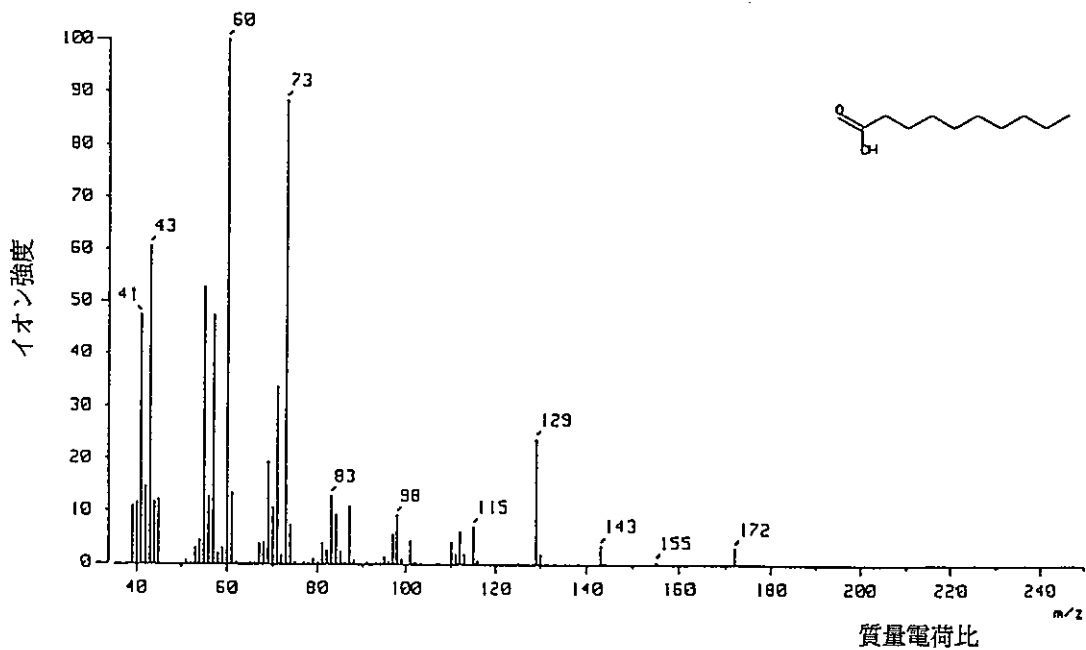


図-42 カプリン酸の標準マススペクトル

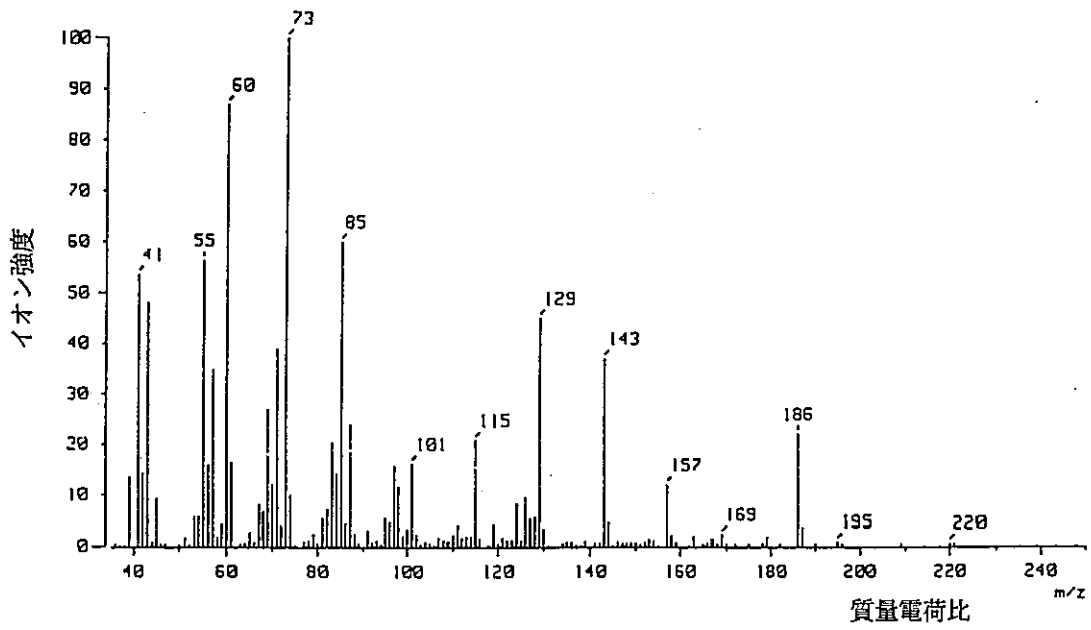


図-43 成分No. 9のマスペクトル

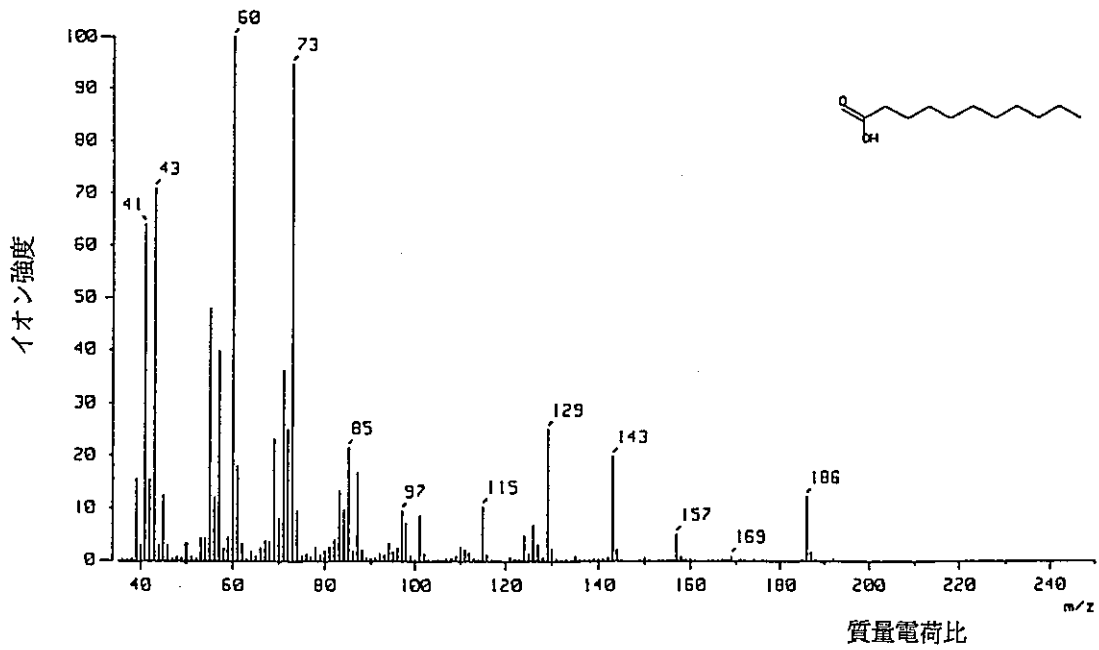


図-44 ヘンデカン酸の標準マスペクトル

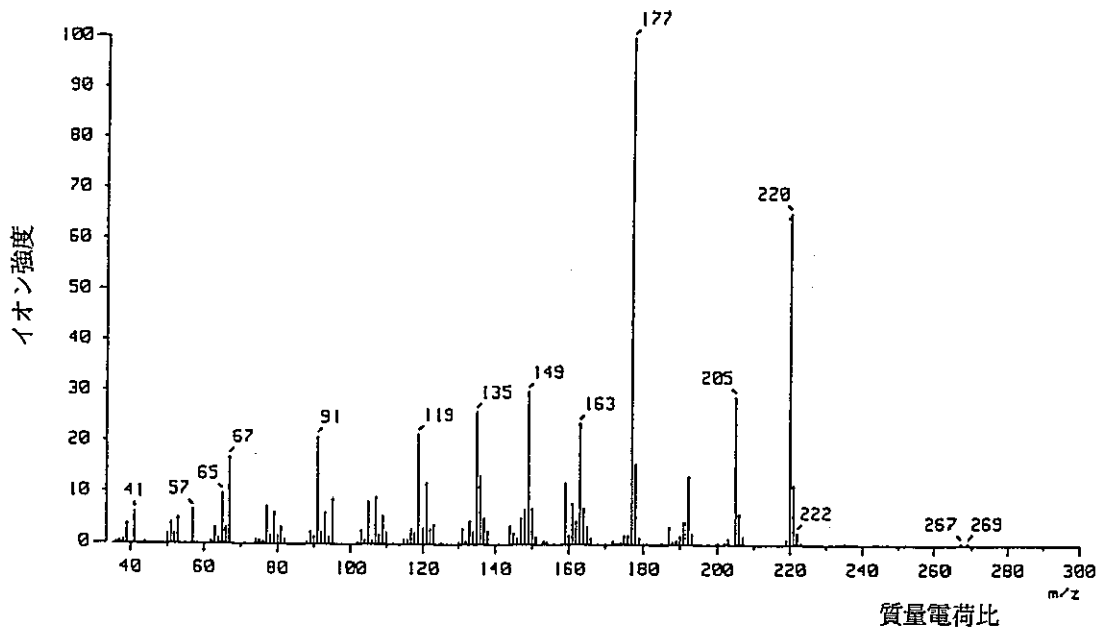


図-45 成分No.10のマススペクトル

(成分No.10のマススペクトルに該当する標準マススペクトルは見当らなかった。)

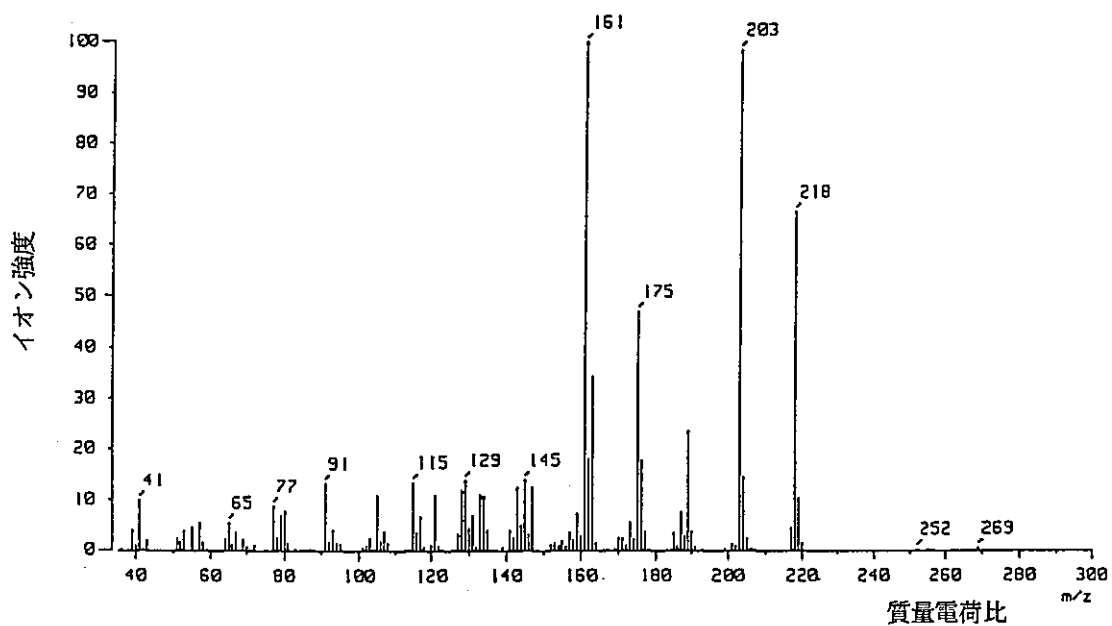


図-46 成分No.11のマスペクトル

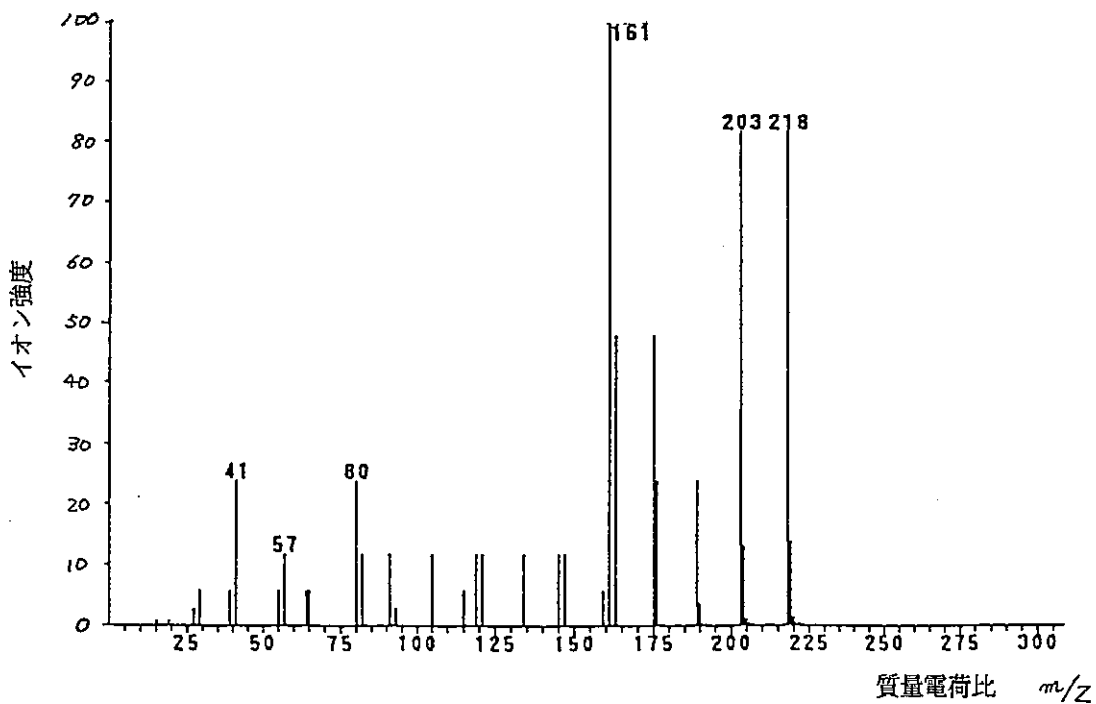


図-47 2,6-tert-ブチル-4-メチル-2,5-シクロヘキサジエン-1-ONEの標準マスペクトル

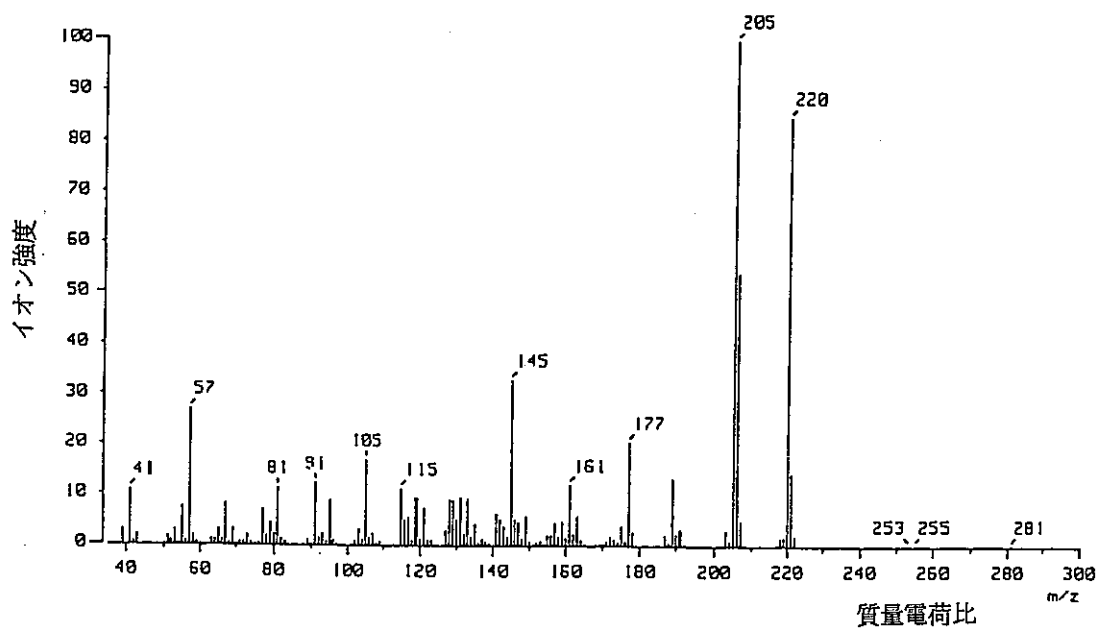


図-48 成分No.12のマスペクトル

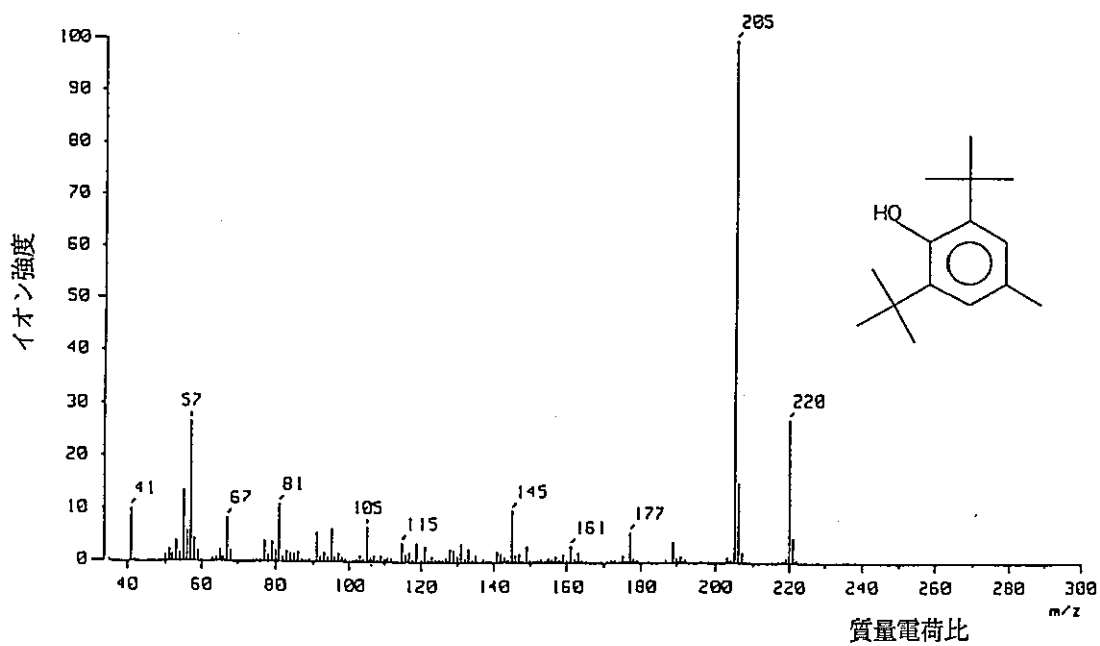


図-49 メル-tert-ブチルフェノールの標準マスペクトル

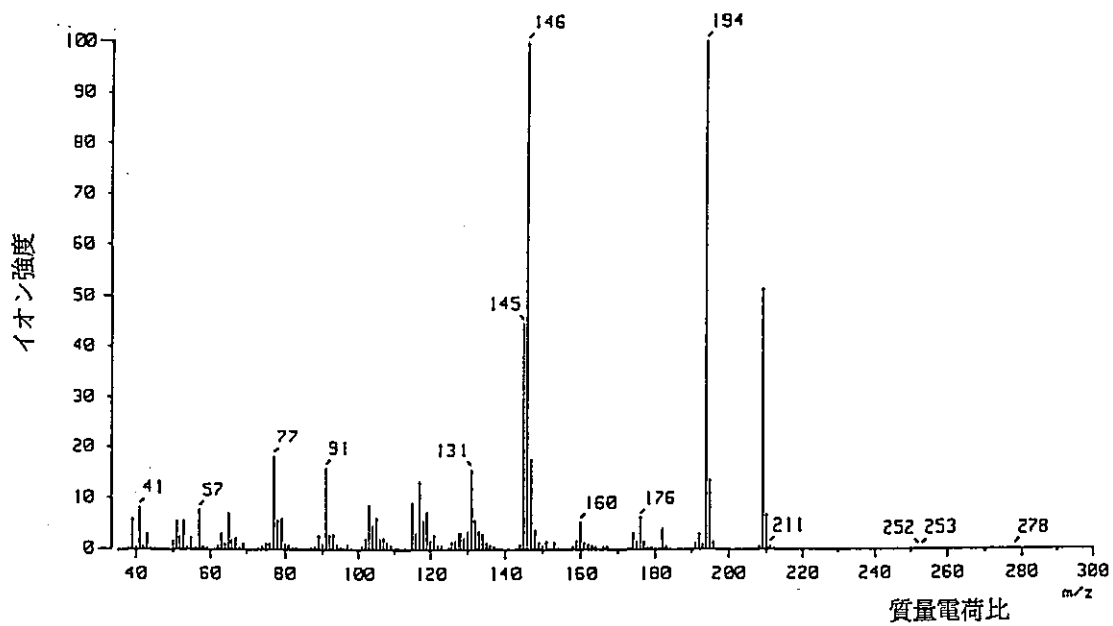


図-50 成分No.13のマスペクトル

(成分No.13のマスペクトルに該当する標準マスペクトルは見当らなかった。)

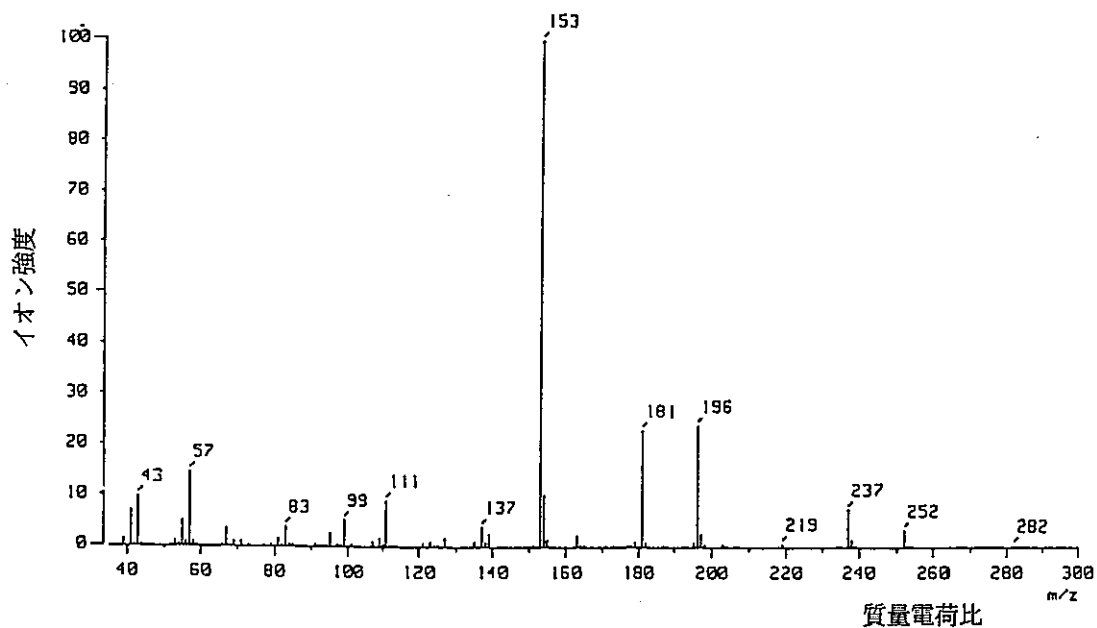


図-51 成分No.14のマススペクトル

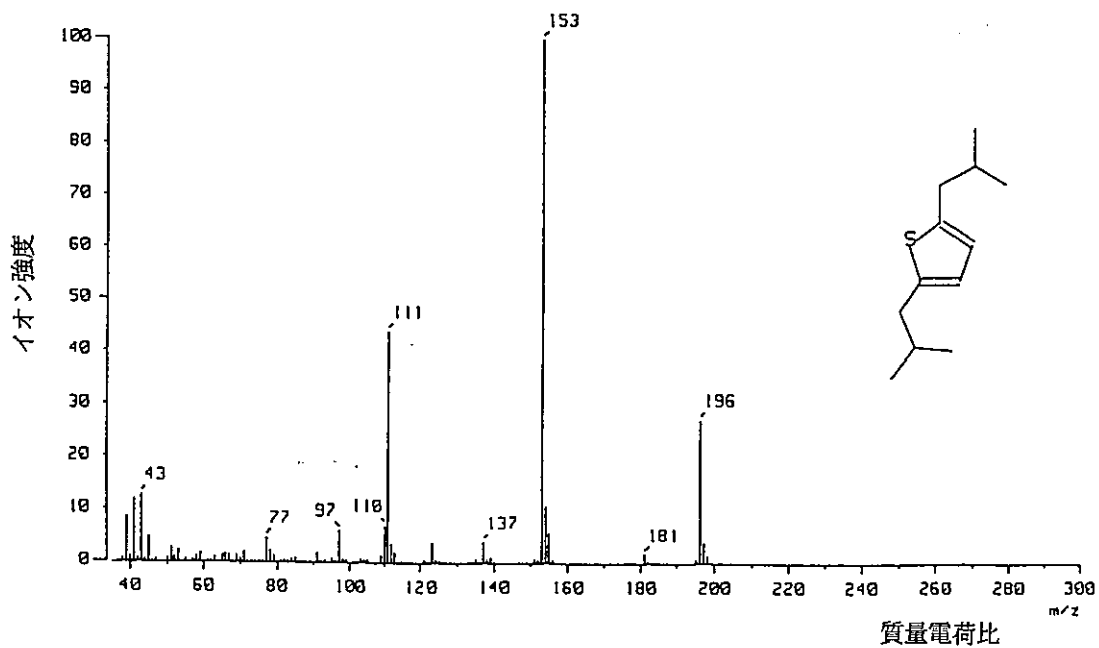


図-52 チオフェン類の標準マススペクトル

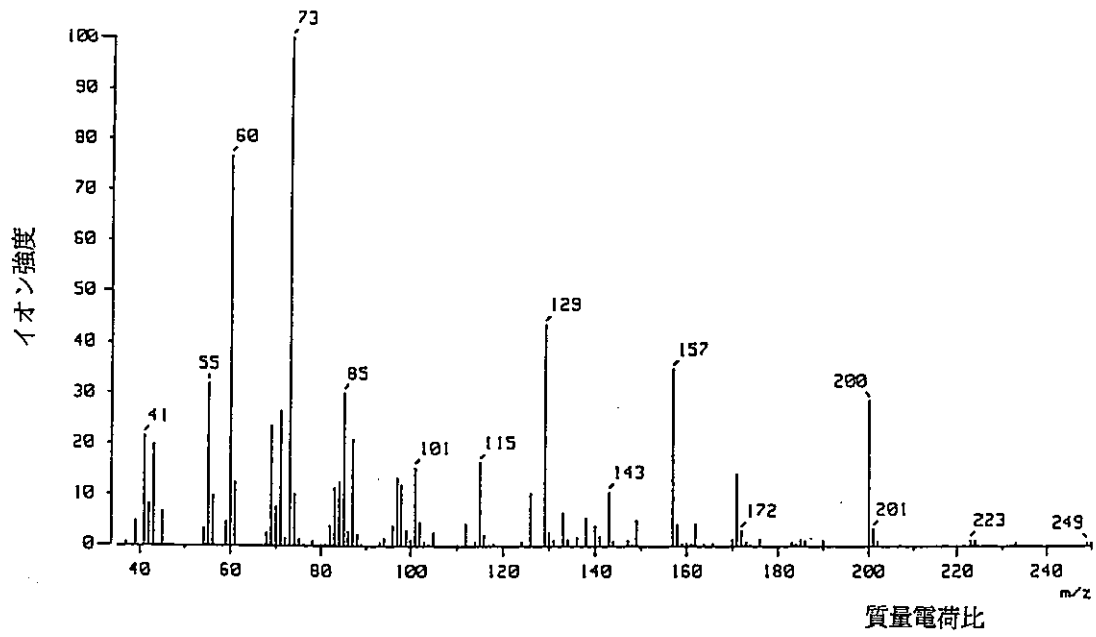


図-53 成分No.15のマスペクトル

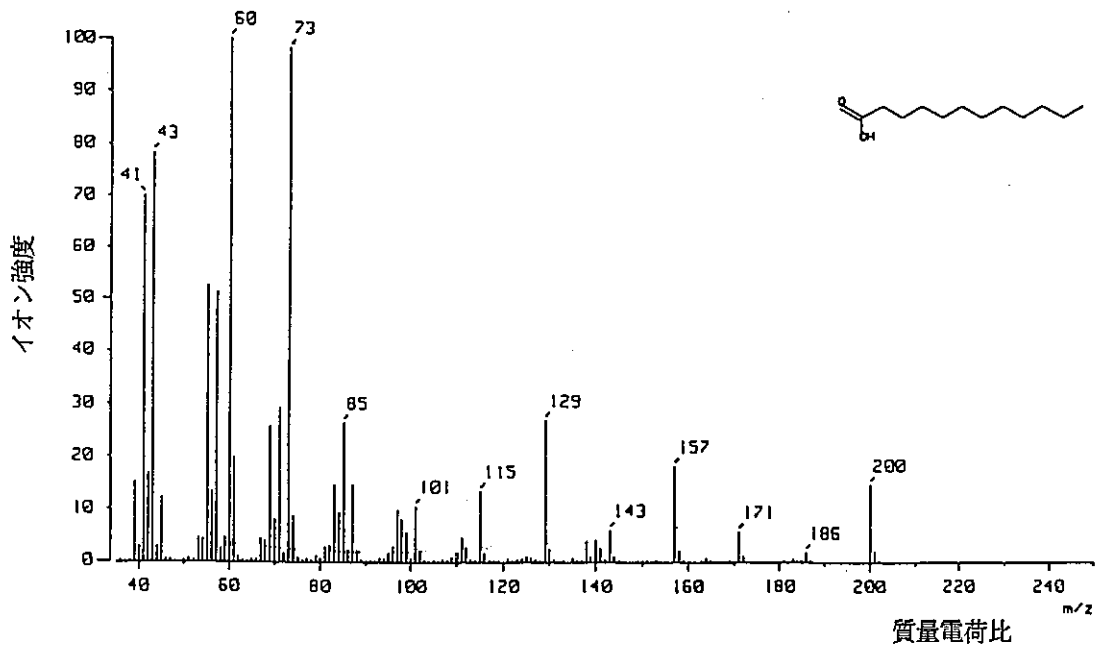


図-54 ラウリン酸の標準マスペクトル

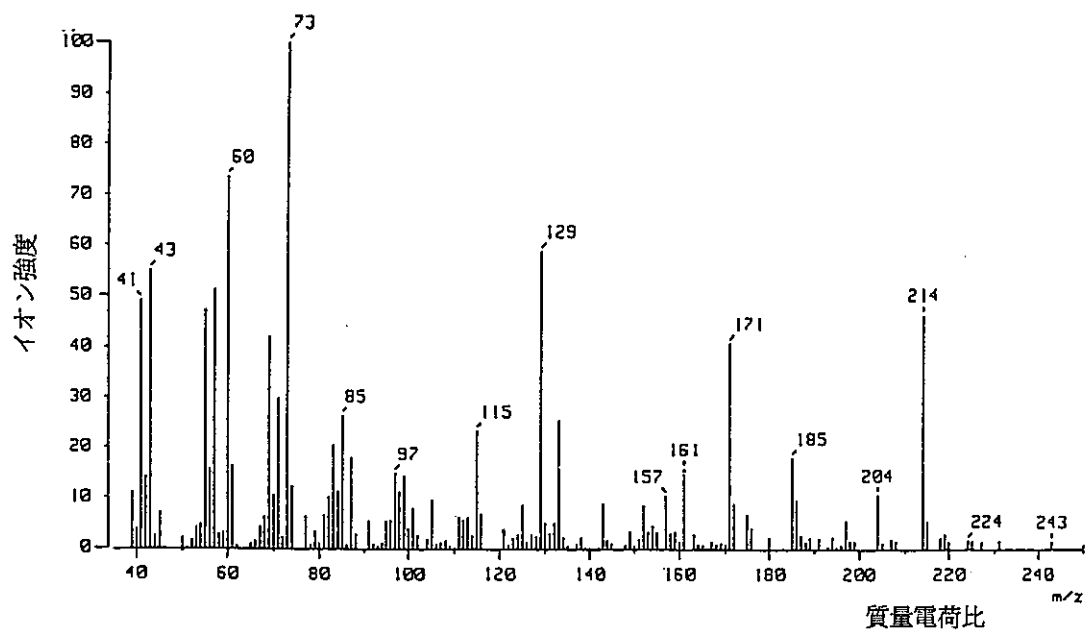


図-55 成分No.16のマスペクトル

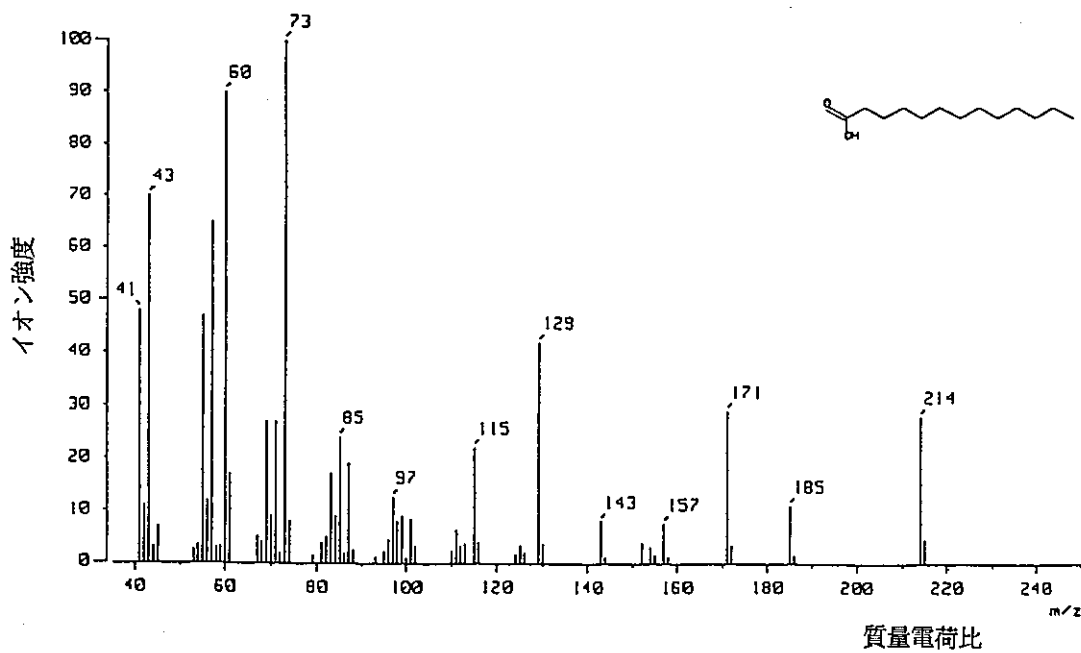


図-56 トリデカン酸の標準マスペクトル

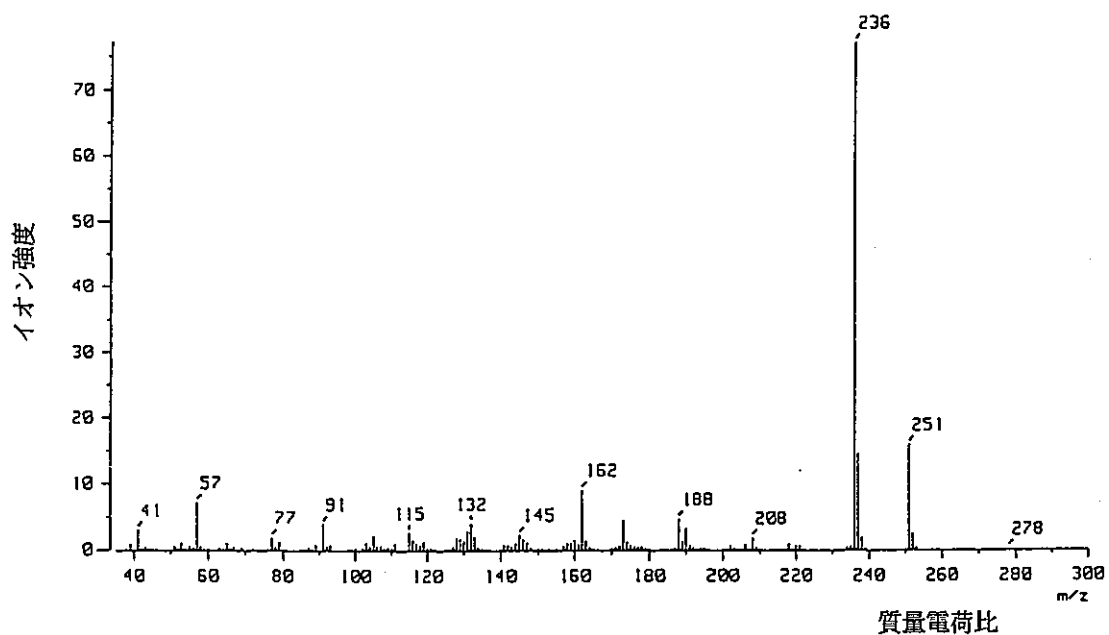


図-57 成分No.17のマススペクトル

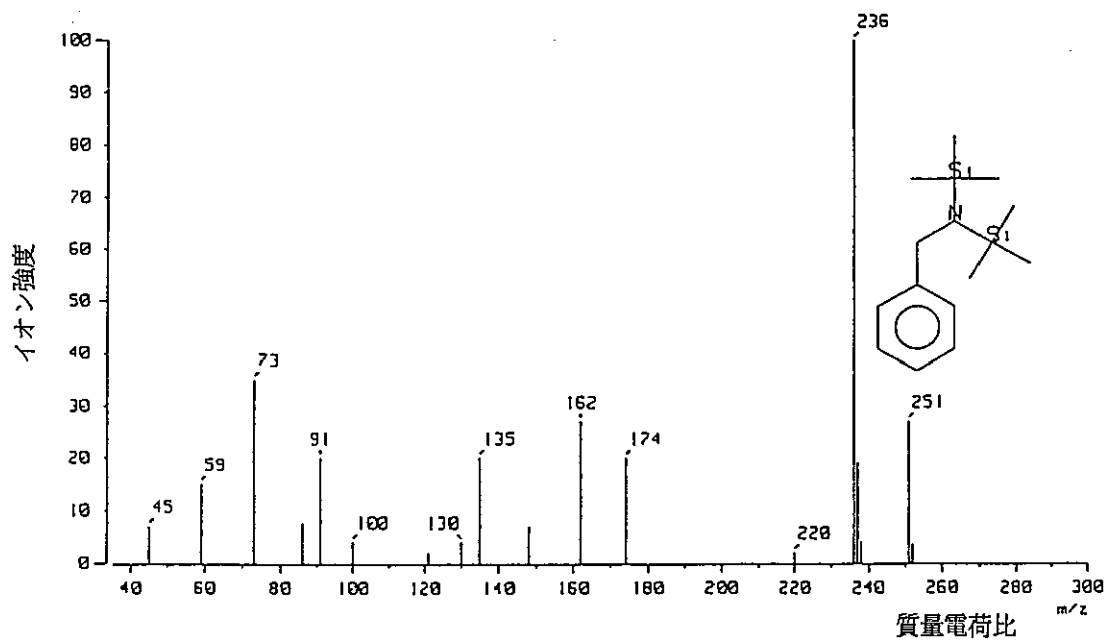


図-58 1,1,1-トリメチル-N-(フェニルメチル)-N-(トリメチルシリル)-シリアミンの標準マススペクトル

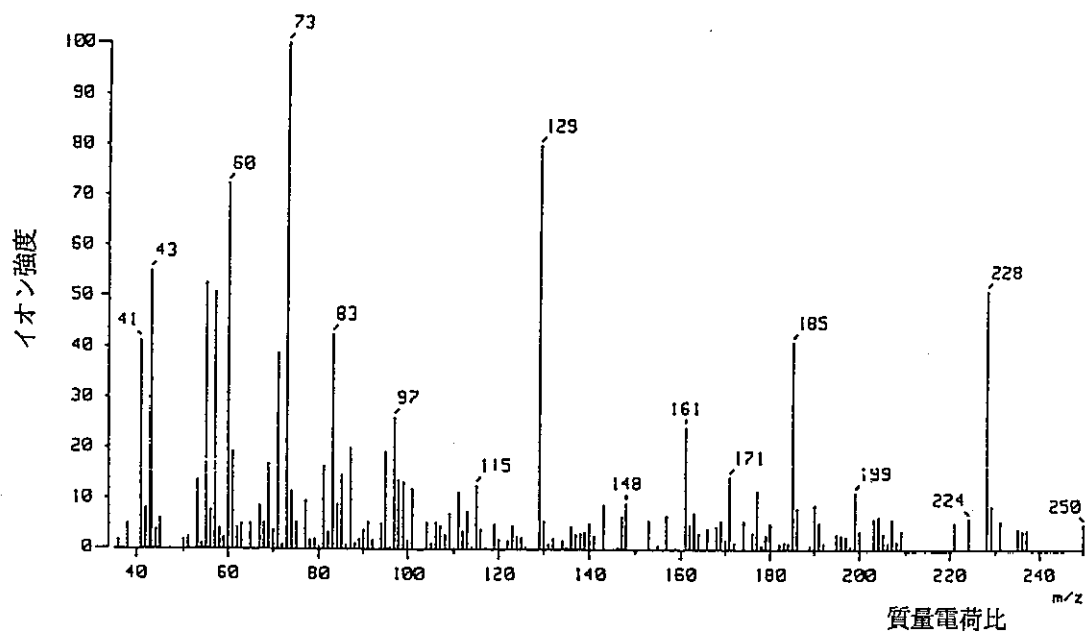


図-59 成分No.18のマスペクトル

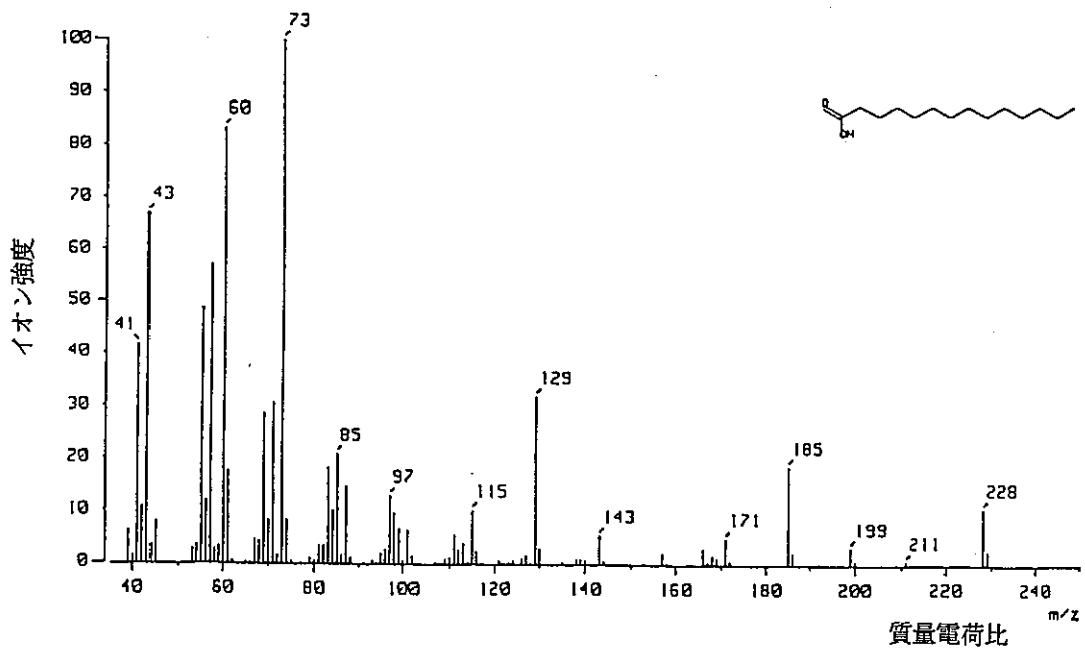


図-60 ミリスチン酸の標準マスペクトル

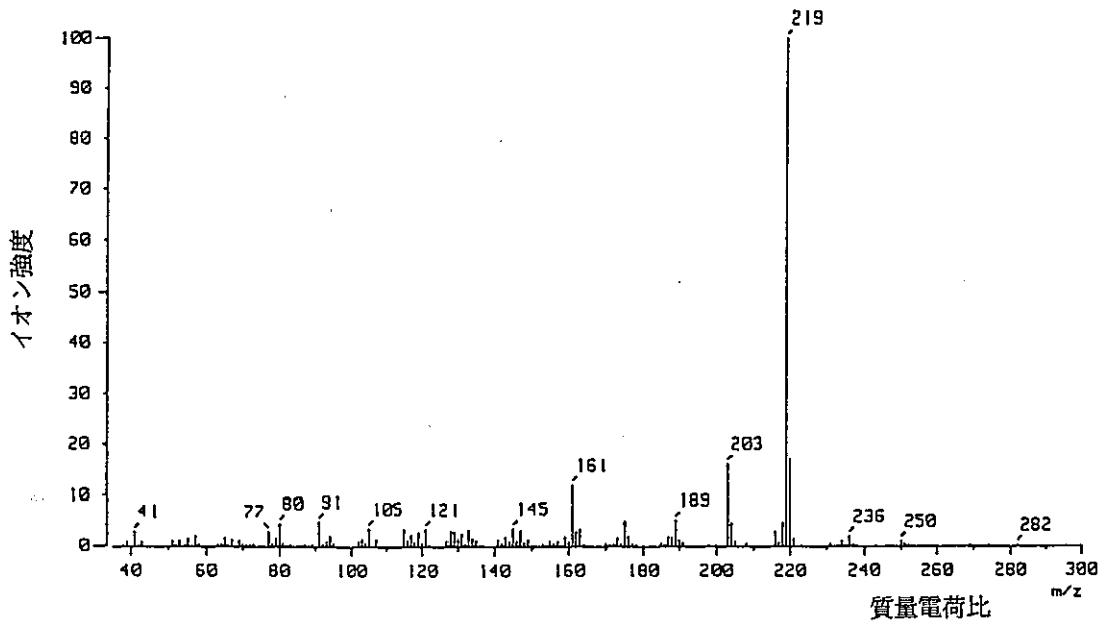


図-61 成分No.19のマスペクトル

(成分No.19のマスペクトルに該当する標準マスペクトルは見当らなかった。)

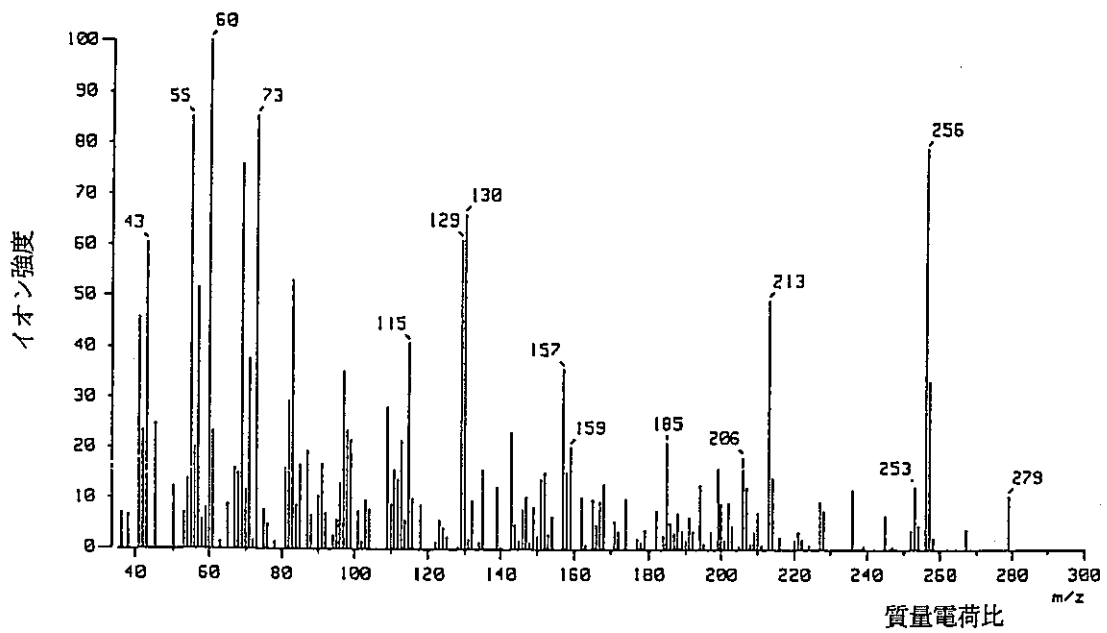


図-62 成分No.20のマスペクトル

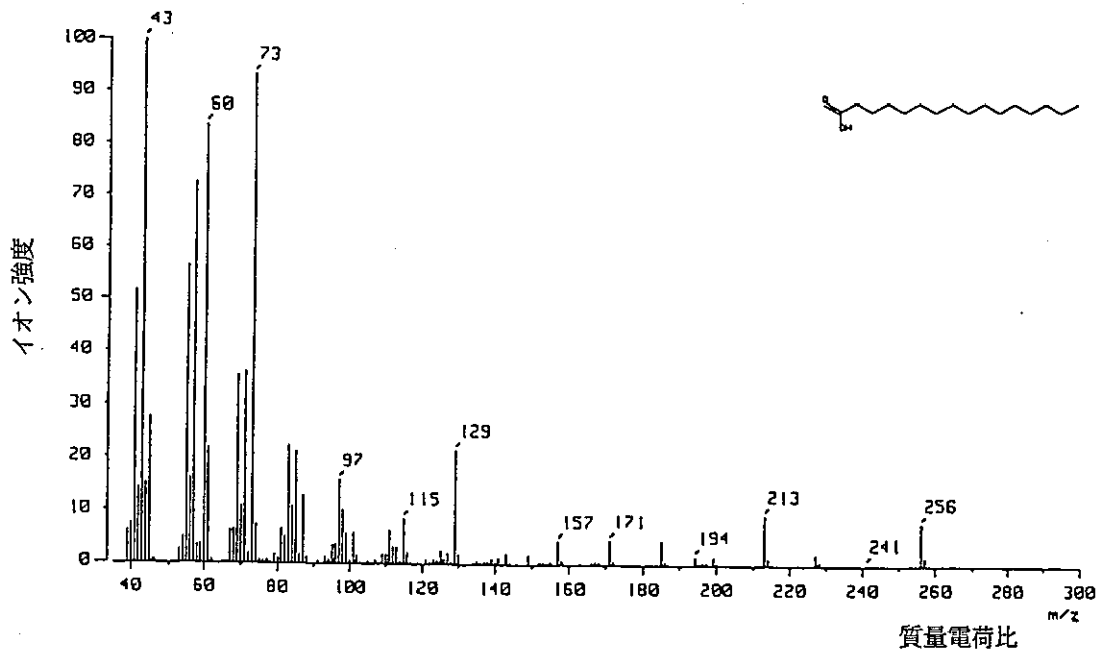


図-63 パルミチン酸の標準マスペクトル

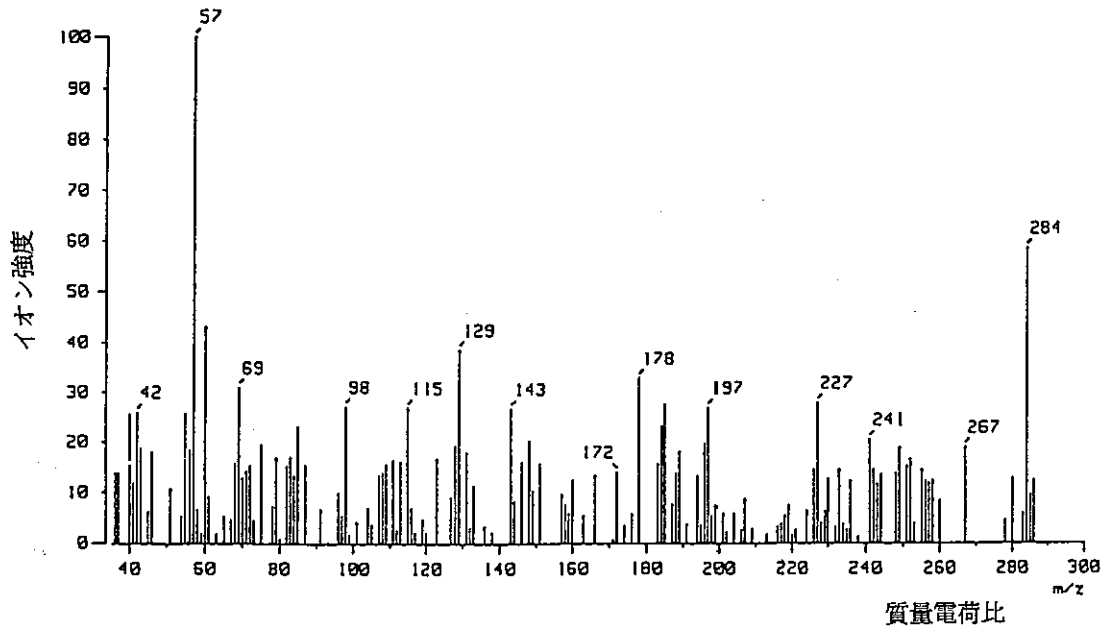


図-64 成分No.21のマススペクトル

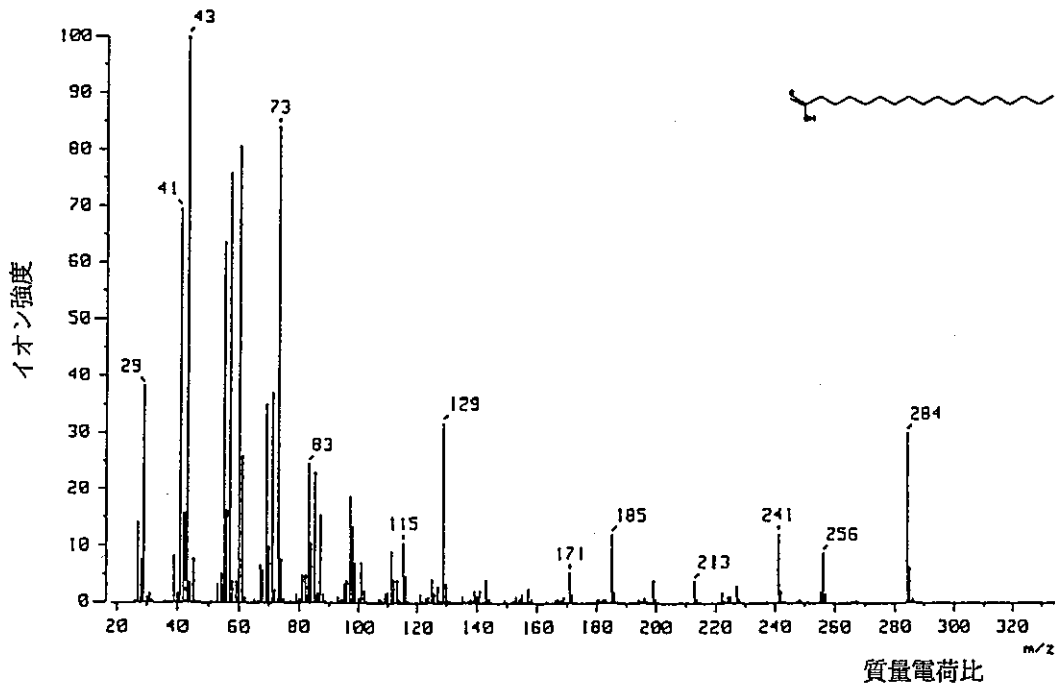


図-65 ステアリン酸の標準マススペクトル