

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 (3)

— 錯体形成に関与する可溶性有機成分の定性・定量分析 —

1995年6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

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(3)

—錯体形成に関与する可溶性有機成分の定性・定量分析—

加川 昭夫*¹, 須黒 寿康*²

福本 雅弘*², 宮本 陽一*²

中西 芳雄*²

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、①アスファルト+水という単純系、②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）+水という複合系、③アスファルト+水酸化カルシウム+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。

浸出液のTOC（全有機炭素量）を測定した結果、各浸出試験とも浸出期間が長くなるに従い、増加すること、また、浸出液をIC（イオンクロマトグラフィー）により定量分析した結果、各浸出試験ともギ酸及び酢酸が同定され、浸出期間が長くなるに従い、濃度が上昇することがわかった。

浸出液をGC/MS（ガスクロマトグラフィー/質量分析法）により定量分析した結果、錯体形成剤として可能性の高いと考えられるカルボン酸を同定定量することができた。単純系では芳香多価カルボン酸及び脂肪酸が、複合系では脂肪酸が検出された。

また、アスファルト中にも存在する可溶性有機成分を同定するため、水酸化ナトリウム溶液で抽出し有機物をGC/MSで分析した。

*1 環境技術開発部 地層処分開発室

*2 環境技術開発部 環境技術第二開発室

目 次

1.	まえがき	1
2.	試験方法	2
2.1	試験用アスファルトの仕様及び組成	2
2.2	アスファルト中の可溶性有機成分の回収試験	3
2.3	アスファルト中の可溶性有機成分の浸出試験	4
(1)	363K, 単純系アスファルト浸出試験タイプ-I	4
(2)	363K, 単純系アスファルト浸出試験タイプ-II	4
(3)	363K, 単純系アスファルト浸出試験タイプ-III	4
(4)	363K, 複合系アスファルト浸出試験タイプ-I	4
(5)	363K, 複合系アスファルト浸出試験タイプ-II	5
2.4	分析試料	6
2.5	測定装置と主な測定条件	7
3.	試験結果	8
3.1	アスファルト中の可溶性有機成分の回収試験	8
3.2	アスファルト中の可溶性有機成分の浸出試験	9
1)	363K, 単純系アスファルト浸出試験タイプ-I, II, III及び複合系浸出試験 タイプ-I, II	9
(1)	ブランク及び浸出液のpH	9
(2)	ブランク及び浸出液のEh	9
(3)	浸出液のTOC	10
(4)	浸出液中の可溶性有機成分の分子量測定	11
(5)	浸出液中の可溶性有機成分の定性・定量	11
4.	考 察	14
5.	まとめ	16
6.	今後の計画	17
7.	謝 辞	18
8.	参考文献	19

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を得るために、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⁾・²⁾にて温度363K、アスファルト+水という単純系での浸出試験及びアスファルト+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。

今回は、前回の浸出試験に引き続き、浸出温度363Kで、アスファルト+水という単純系及びアスファルト+水酸化カルシウム+硝酸ナトリウム+水という複合系でのより長期間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・定量を行った。

また、アスファルト中に存在する可溶性有機成分を同定するため、水酸化ナトリウム溶液による抽出試験を行い、可溶性有機成分の同定・定量も実施した。

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 試験用アスファルトの仕様及び組成

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。³⁾ また、有機元素組成については、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分析計に燃焼ガスを導入して、CはCO₂として、HはH₂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分析を実施した。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板に写し出し、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100 wt% とした場合の換算値を示す。

無機元素組成

元素	ppm	元素	ppm	元素	ppm	元素	ppm	元素	ppm	元素	ppm
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回収試験

アスファルト中の可溶性有機成分を回収するため、アスファルトに1N-水酸化ナトリウム水溶液を加えて還流し、抽出物の回収を行い抽出物の分析として、FT-IR (フーリエ変換赤外分光法)、¹H-NMR (陽子NMR)、GC/MS (ガスクロマトグラフィー/質量分析法)、FAB-MS (高速原子衝撃質量分析法)を実施した。

試験手順を図-1に示す。試験に用いるアスファルト (採取量118.6g) をナスフラスコに採取し、1N-水酸化ナトリウムを加えて、還流抽出を行う。還流抽出後、沈殿物に水を加えて再度、還流抽出を行い、一回目と二回目の還流抽出で得られた上澄を合わせて、これに塩酸を加えpHを2~3に調整し、エーテルを加えて可溶性有機成分を抽出し、可溶性有機成分を含むエーテル層を濃縮した。エーテル濃縮物は0.0079gとなり、このエーテル濃縮物の分析として、上記の分析を実施した。

2.3 アスファルト中の可溶性有機成分の浸出試験

(1) 363K, 単純系アスファルト浸出試験タイプ-I

〔アスファルト+水の単純系浸出試験〕

試験手順を図-2に示す。試験に用いるアスファルト量とイオン交換・蒸留水量の比を1:10となるように設定し、アスファルト10gに対してイオン交換・蒸留水100cm³とした。これをテフロン製の浸出容器に入れ、恒温槽を363Kに設定して最大364dまで静置した。

所定期間の恒温槽での静置後、容器を恒温槽から取り出し、室温に放置して放冷させ、0.45μmフィルタによるろ過を行い、ろ過液を分析試料とした。分析は、TOC（全有機炭素）、pH（水素イオン指数）、Eh（酸化還元電位）とし、有機物分析については、ろ過液の凍結乾燥前にIC（イオンクロマトグラフィー）を行い、GC及びGC/MSは、ろ過液を凍結乾燥しクロロホルムとメタノールを加えて可溶性有機成分を溶解し、濃縮乾固後にジアゾメタンでメチルエステル化を行い実施した。また、FAB-MS及びDI-MSは、ろ過液を凍結乾燥しクロロホルムとメタノールを加えて可溶性有機成分を溶解、濃縮乾固して実施した。

(2) 363K, 単純系アスファルト浸出試験タイプ-II

〔アスファルト+水+金属イオン(Ni, Zr)を浸出初期段階に添加した単純系浸出試験〕

試験手順を図-3に示す。試験手順はタイプ-Iと基本的に同様である。異なる点は浸出試験の初期段階においてアスファルトから浸出してくる可溶性有機成分と錯体を形成するのに必要となる金属イオンとして、ニッケルイオン(Ni²⁺と考えられる)若しくはジルコニウムイオン(ZrO²⁺, ジルコニルと考えられる)を1×10⁻³mol/dm³の濃度で添加しているものである。分析項目はタイプ-Iと同様である。

(3) 363K, 単純系アスファルト浸出試験タイプ-III

〔アスファルト+水+金属イオン(Ni, Zr)を浸出終了段階に添加した単純系浸出試験〕

試験手順を図-4に示す。試験手順はタイプ-I, IIと基本的に同様である。異なる点は、タイプ-IIの試験では錯体形成に必要な金属イオンの添加を浸出の初期段階に行ったのに対して、タイプ-IIIではアスファルトとイオン交換・蒸留水による浸出を363Kで浸出させた後、浸出容器を室温中に放置して放冷させ、その後、金属イオンとしてニッケルイオン若しくはジルコニウムイオンを添加後（濃度はタイプ-IIと同様である。）、容器を室温にて所定期間静置（56日間）したものである。分析項目はタイプ-I, IIと同様である。

(4) 363K, 複合系アスファルト浸出試験タイプ-I

〔アスファルト+水+水酸化カルシウムの複合系浸出試験〕

試験手順を図-5に示す。試験はアスファルト+水+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) という複合系浸出試験である。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 となるように設定し、アスファルト 10 g に対してイオン交換・蒸留水 100 cm³ 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 5 g を添加し、恒温槽を 363 K に設定して所定期間静置した。

所定期間静置後、容器を室温に放置して放冷させ、0.45 μm フィルタにより浸出液のろ過を行い、ろ過液を分析試料とした。分析方法及び項目は単純系浸出試験と同様である。

(5) 363K, 複合系アスファルト浸出試験タイプ II

[アスファルト+水+水酸化カルシウム+硝酸ナトリウムの複合系浸出試験]

試験手順を図-6 に示す。試験手順は複合系アスファルト浸出試験タイプ I と基本的に同様である。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 とし、アスファルト 10 g に対してイオン交換・蒸留水 100 cm³ 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 5 g を添加し、浸出液に実際のアスファルト固化処理液である濃縮廃液の主成分を模擬した硝酸ナトリウムを 10 g 添加していることである。分析方法及び項目は複合系浸出試験タイプ I と同様である。

2.4 分析試料

表-1 に分析試料を示す。

表-1 分析試料明細

浸出期間 (d)	単純系浸出試験				複合系浸出試験		
	タイプ I 注1)	タイプ II 注2)		タイプ III 注3)		タイプ I 注4)	タイプ II 注5)
		Ni 添加	Zr 添加	Ni 添加	Zr 添加		
28	○	○	○	○	○	○	○
72h	○	○	○	○	○	○	○
56	○	○	○	○	○	○	○
91	○	○	○	○	○	○	○
72h	○	○	○	○	○	○	○
182	○	○	○	○	○	○	○
364	○	○	○	○	○	○	○
72h	○	○	○	○	○	○	○

注6) アスファルトの可溶性有機成分抽出試験 : アスファルト

- 注1): 浸出温度363K, アスファルト+水という単純系浸出試験での浸出液
- 注2): 浸出温度363K, アスファルト+水+金属イオン(Ni, Zr) を浸出初期段階に添加という単純系浸出試験での浸出液
- 注3): 浸出温度363K, アスファルト+水+金属イオン(Ni, Zr) を浸出終了段階に添加という単純系浸出試験での浸出液
- 注4): 浸出温度363K, アスファルト+水+水酸化カルシウムという複合系浸出試験での浸出液
- 注5): 浸出温度363K, アスファルト+水+水酸化カルシウム+硝酸ナトリウムという複合系浸出試験での浸出液
- 注6): アスファルトを1N-水酸化ナトリウムで還流抽出した抽出物

なお、表中の各浸出試験方法の詳細については、2.2 アスファルト中の可溶性有機成分の回収試験及び2.3 アスファルト中の可溶性有機成分の浸出試験を参照のこと。

2.5 測定装置と主な測定条件

今回の検討で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。

全有機炭素分析計	住化分析センター製	12N型
pHメーター	堀場製	F-13
酸化還元電極	オリオンリサーチ製	96-78
	参照電極	Sat. KCl-AgCl(204mV vs SHE/21°C)
赤外分光分析装置	日本電子製	JIR-100
	透過法 (KBr錠剤),	分解能 4 cm ⁻¹
核磁気共鳴分析装置	日本電子製	G SX-400
	試料管径	5 mm φ
	共鳴種周波数	¹ H : 400 MHz ¹³ C : 100 MHz
	溶媒:	重クロロホルム
質量分析装置	日本電子製	DX-303
	GC/MS測定条件	
	カラム	DB-50.25mm × 30mm 100→300 °C(8°C/min)
	注入モード:	スプリットレスイオン化モード: EI +
	DI-CIMS測定条件	
	室温→300 °C	(16 °C/min)
	日本電子製	SX-102
	FAB-MS測定条件	
	衝突ガス:	Xe マトリックス: ニトベンゾリガリコール
	モード:	ポジティブ, ネグティブ
ガスクロマト	島津製作所製	GC-17A
グラフィー	カラム	DB-5 0.25mm × 30mm 100→300 °C(8°C/min)
	注入モード:	スプリットレス 検出器 FID
イオンクロマト	ポンプ	東ソー製 CCPD
グラフィー	検出器	島津製作所製 SPD-2A
	カラム	CHA-E11

3. 試験結果

3.1 アスファルト中の可溶性有機成分の回収試験

1N-水酸化ナトリウムによるアスファルト中の可溶性有機成分の回収試験を行った結果、アスファルト試料118.6gに対して回収された可溶性有機成分の回収量は0.0079gと極めて微量となった。可溶性有機成分のIR分析結果を図-7に、¹H-NMR分析結果を図-8に示す。IRスペクトルを解析したところ1700cm⁻¹にカルボキシル基の特性吸収を認めることができた。¹H-NMRスペクトルについては、試料量が十分ではなかったこともあり可溶性有機成分の同定をすることは困難であった。

しかしながら、IRスペクトルでは錯体の配位子となるカルボン酸が可溶性有機成分中に含まれていることを確認したので、GC/MSによる詳細なカルボン酸の同定・定量を行った。図-9に回収した可溶性有機成分のGC分析結果を示し、図-10は可溶性有機成分のGC/MS分析結果であり、図-11は図-10の拡大図である。図-12～図-20は図-10中のマススペクトルピークの解析データであり、解析にはEIGHT INDEX OF MASS SPECTRAを用いた。マススペクトルピークの解析結果を表-2に示す。表-2より、1N-水酸化ナトリウムによって、回収された可溶性有機成分は高級脂肪酸が主であり、その他の成分としては芳香族成分のベンゼンジカルボン酸、パラトルエンスルホン酸アミドであった。また、これら成分の濃度は50～970(10⁻⁹kg/kg)となった。なお、同定されたピーク25のDOP(Dioctylphthalate)についてはDOPが塩化ビニルの可塑剤として多用されている物質であり、通常の室内においては空気中に存在していることが知られていることから、アスファルトから浸出した有機成分ではないものと考えられた。更に、ピーク7のBHTについては、可溶性有機成分のGC/MSの前処理に使用したエーテル中に含まれる成分であり、ピーク18のパルミチン酸、ピーク22のステアリン酸については、洗剤中の界面活性剤として使用されており、アスファルト中に存在することが考えにくいことから、外部からの混入と考えられた。

回収された可溶性有機成分の分子量分布測定についてはFAB-MSのポジティブモードとネガティブモード(通常はポジティブモードでの測定であるが、今回は特にカルボン酸に対して感度が高いネガティブモードによる測定も実施した。)可溶性有機成分のFAB-MSのポジティブモード測定結果を図-21にネガティブモード測定結果を図-22に示す。測定結果から、分子量は約600までの分布をもっていることが認められた。

3.2 アスファルト中の可溶性有機成分の浸出試験

1) 363K, 単純系アスファルト浸出試験タイプ-I, II, III及び複合系浸出試験タイプ-I, II

(1) ブランク及び浸出液のpH

浸出期間 (d)	単純系浸出試験					複合系浸出試験	
	タイプ-I	タイプ-II		タイプ-III		タイプ-II	タイプ-II
		Ni添加	Zr添加	Ni添加	Zr添加		
28	4.10	3.96	2.79		3.34	12.75	
ブランク	4.87		2.78		3.41	12.63	
56	3.67	3.96	2.77	3.74	3.33	12.53	12.66
91				3.47	3.22	12.35	12.55
ブランク				4.33	3.39	12.43	12.55
182	3.28	3.24	2.60	3.42	3.24		
364	2.95	2.89	2.63				
ブランク	5.99	3.79	2.64				

(2) ブランク及び浸出液のEh

浸出期間 (d)	単純系浸出試験					複合系浸出試験	
	タイプ-I	タイプ-II		タイプ-III		タイプ-I	タイプ-II
		Ni添加	Zr添加	Ni添加	Zr添加		
28	555.5	519.2	560.4		548.2	158.6	
ブランク	565.1		576.5		553.9	156.9	
56	543.1	520.6	564.8	513.0	545.2	156.1	161.5
91				515.4	532.7	178.3	179.7
ブランク				525.4	559.3	167.1	197.4
182	518.2	491.1	548.6	512.1	485.1		
364	505.4	503.6	540.4				
ブランク	427.3	534.7	590.5				

注) SHE に対する値(測定温度294K)

測定結果より、浸出液のpHは単純系浸出試験タイプ-Iではアスファルト+水という浸出試験系では、浸出期間28dの浸出液pHは4.10から、浸出期間の経過とともにpHは2.95と酸性側に変化した。また、単純系浸出試験タイプ-II, IIIにおい

では、浸出液には硝酸塩（金属イオン）を添加している関係上、浸出液のpHは約3～4を示し、この場合においても浸出期間の経過に伴い、浸出液のpHは酸性側に変化している。

一方の複合系浸出試験タイプⅡ、Ⅲにおいては、浸出液に水酸化カルシウムを添加している関係上、浸出液のpHは約12～13を示し、単純系浸出試験同様に浸出期間の経過に伴い、浸出液のpHは酸性側に变化した。

浸出液のEhについては、単純系浸出試験タイプⅠ、Ⅱ、ⅢのいずれにおいてもEhは約+500mV程度であり、浸出期間の経過に伴いEhは若干低下（還元側に变化）した。また、複合系浸出試験のタイプⅠ、ⅡのいずれでもEhは約+160～200mV程度であったが、浸出期間の経過に伴うEhの変化は増加（酸化側に变化）の傾向を示した。

(3) ブランク及び浸出液のTOC

表-3にブランク及び浸出液のTOC測定結果を示す。また、各浸出試験のTOCの経時変化をプロットしたグラフを図-23に示す。図から分かるように各浸出試験とも浸出期間の経過に伴い、アスファルトから浸出する有機物の浸出量が増加しており、その増え方はほぼ直線的であることが分かった。また、TOC値をアスファルト1g当たりから浸出する有機物量に換算すると、単純系浸出試験タイプⅠ、Ⅱで浸出日数364dにおいては約2,000 μgC/g-アスファルト、タイプⅢで浸出日数182dにおいては約60 μgC/g-アスファルトとなり、複合系浸出試験タイプⅠ、Ⅱで浸出日数91dにおいては約50 μgC/g-アスファルトとなった。

表-3 ブランク及び浸出液のTOC

浸出期間 (d)	単純系浸出試験					複合系浸出試験	
	タイプⅠ	タイプⅡ		タイプⅢ		タイプⅠ	タイプⅡ
		Ni添加	Zr添加	Ni添加	Zr添加		
28	7.5	11	13		10	18	
56	22	27	24	21	22	32	24
91				29	37	46	58
ブランク						9.5	< 0.5
182	71	88	70	52	66		
364	200	200	190				
ブランク	2.2						

(単位：mg/dm³)

定量下限値：0.5mg/dm³

(4) 浸出液中の可溶性有機成分の分子量測定

浸出液中の可溶性有機成分の分子量測定対象試料は、単純系浸出試験ではタイプ I, II, IIIの内、タイプ I の浸出日数、最大の364dの浸出液を代表サンプルとした。また、複合系浸出試験ではタイプ I, IIの浸出日数、最大の91d の浸出液を代表サンプルとした。

分子量測定はFAB-MSのポジティブモードとネガティブモード（通常はポジティブモードでの測定であるが、今回は特にカルボン酸に注目しているため、カルボン酸に対して感度が高いネガティブモードによる測定も実施した。）

単純系浸出試験タイプ I, 浸出日数364dのFAB-MS（ポジティブモード）を図-24に示し、FAB-MS（ネガティブモード）を図-25に示す。複合系浸出試験タイプ I, 浸出日数91d のFAB-MS（ポジティブモード）を図-26に示し、FAB-MS（ネガティブモード）を図-27に示す。また、図-26の拡大図を図-28に示す。複合系浸出試験タイプ II, 浸出日数91d のFAB-MS（ポジティブモード）を図-29に示し、FAB-MS（ネガティブモード）を図-30に示す。また、図-29の拡大図を図-31に示す。

一方、DI-MSによる分子量測定については、単純系浸出試験タイプ I, 浸出日数364dのDI-MS分析結果を図-32、複合系浸出試験タイプ I, 浸出日数91d のDI-MS分析結果を図-33、複合系浸出試験タイプ II, 浸出日数91d のDI-MS分析結果を図-34に示す。

FAB-MSによる分子量測定結果については、全体的に規則的な分子量分布を持つピークを確認することが出来なかった。しかし、複合系浸出試験の図-26, 27（ネガティブモード）では、高級脂肪酸の分子量分布を示すピークを確認することが出来た。また、DI-MSによる分子量測定結果については、各浸出試験とも不飽和度の異なる種々の有機成分が混在しているものと推定され、各浸出試験試料中の分子量は約100~500までの比較的低分子量の有機物から構成されていることがわかった。

(5) 浸出液中の可溶性有機成分の定性・定量

① IC分析による低分子量カルボン酸の定性・定量

錯体形成において有機配位子として考えられるカルボン酸の分析として、分子量が100以下の低分子量のカルボン酸の内、ギ酸、酢酸、プロピオン酸を選定し、これら低分子量のカルボン酸の定性・定量分析に適しているIC分析を行った。分析結果を表-4に示す。また、各浸出液のIC分析値の経時変化のプロットを図-35に示す。分析結果から各浸出液中にギ酸と酢酸を確認することが出来たが、プロピオン酸については検出限界値以下となり確認することが出来なかった。（プロピオン酸の検出限界値が $30 \times 10^{-6} \text{ kg/dm}^3$ となっており、ギ酸と酢酸の検出限界値 $10 \times 10^{-6} \text{ kg/dm}^3$ に

対して3 倍感度が低いことが影響したものと考えられた。) また、図から分かるように各浸出試験におけるギ酸と酢酸の増加は浸出期間の経過に伴い、増加する傾向を示し、その増え方はほぼ直線的となった。

表-4 IC分析による低分子量カルボン酸の分析結果

浸出試験	出験	浸出期間 (d)	ギ酸 HCOO ⁻	酢酸 CH ₃ COO ⁻	プロピオン酸 C ₂ H ₅ COO ⁻
単純系浸出試験	タイプ I	28	ND	ND	ND
		56	13	15	ND
		182	59	67	ND
		364	190	220	ND
複合系浸出試験	タイプ I	28	ND	ND	ND
		56	ND	13	ND
		91	21	16	ND
	タイプ II	56	12	14	ND
		91	20	35	ND
		ブランク 28	ND	ND	ND
		ブランク 91	ND	ND	ND

(単位: 10⁻⁶kg/dm³)

検出限界値: ギ酸, 酢酸 10 × 10⁻⁶kg/dm³未満
プロピオン酸 30 × 10⁻⁶kg/dm³未満

② GC/MSによる可溶性有機成分の定性・定量

可溶性有機成分の定性・定量については、まず、各浸出試験の試料をGC分析した結果、同系の浸出試験の試料のGCピークが共通していたため、GC/MSの分析試料は各浸出試験試料の代表(1試料)を分析した。

以下に各浸出試験試料のGC, GC/MSの分析結果を示す。

単純系浸出試験タイプ I, 浸出期間28d, 56d, 182d, 364d のGC分析結果を図-36, 37, 38, 39に示し、この内、364d のGC/MS分析結果を図-40に、図-40の拡大図を図-41に示す。図-42~図-54は図-41中のマススペクトルピークの解析データであり、解析にはEIGHT INDEX OF MASS SPECTRA を用いた。マススペクトルピークの解析データの結果を表-5に示す。表-5から単純系浸出試験タイプ I によってアスファルトから浸出した可溶性有機成分の主成分は芳香族カルボン酸で、その他は高級脂肪酸であった。また、これらの濃度は浸出期間の経過と

ともに増加の傾向を示した。表-5に示される有機成分の内、ピーク29のパルミチン酸、ピーク31のステアリン酸については、3.1アスファルト中の可溶性有機成分の回収試験のGC/MS分析結果にも示したように、洗剤中の界面活性剤として使用されており、アスファルト中に存在することが考えにくいことから、外部から混入したものと考えられる。ピーク37のDOPについても同様で、塩化ビニルの可塑剤として使用されているDOPの混入と考えられ、アスファルトから浸出したものではないと考えられる。なお、表-5の有機成分濃度は 10^{-9} kg/kgのオーダーであった。複合系浸出試験タイプ-I、浸出期間28d, 56d, 91dのGC分析結果を図-55, 56, 57に示し、28dのGC/MS分析結果を図-58に、図-58の拡大図を図-59に示す。図-60~図-67は図-59中のマススペクトルピークの解析データであり、解析にはEIGHT INDEX OF MASS SPECTRAを用いた。マススペクトルピークの解析データの結果を表-6に示す。

表-6から複合系浸出試験タイプ-Iによってアスファルトから浸出した可溶性有機成分の主成分は、高級脂肪酸でその他は芳香族カルボン酸となった。表-6に示される有機成分の内、ピーク15のパルミチン酸、ピーク19のステアリン酸、ピーク22のDOPについては、前記に示すとおりで、外部からの混入したものと考えられる。ピーク18のDBPについてもDOPと同様に塩化ビニルの可塑剤として使用されている物質であり、外部からの混入と考えられた。また、表-6の有機成分濃度は浸出期間の経過とともに増加の傾向を示し、 10^{-9} kg/kgのオーダーであった。

複合系浸出試験タイプ-II、浸出期間56d, 91dのGC分析結果を図-68, 69に示し、56dのGC/MS分析結果を図-70に、図-70の拡大図を図-71に示す。図-72~図-79は図-70中のマススペクトルピークの解析データであり、解析にはEIGHT INDEX OF MASS SPECTRAを用いた。

マススペクトルピークの解析結果を表-7に示す。表-7から複合系浸出試験タイプ-IIによってアスファルトから浸出した可溶性有機成分の主成分は高級脂肪酸で、その他は芳香族カルボン酸となった。表-7に示される有機成分の内、ピーク17のパルミチン酸、ピーク18のDBP、ピーク21のステアリン酸、ピーク23のDOPについては、前記と同様の理由で外部からの混入物質であると考えられる。また、表-7の有機成分の濃度は浸出期間の経過とともに増加の傾向を示し、濃度 10^{-9} kg/kgのオーダーであった。

4 考 察

1) 浸出液のpH及びEhについて

単純系及び複合系浸出試験での浸出液のpHは浸出期間の経過に伴って、若干ではあるが酸性側に変化した。これは、IC分析からもわかるようにアスファルトから浸出した有機酸で酸性を示すギ酸、酢酸が浸出液を酸性側に変化させたものと考えられる。浸出液のpHが浸出期間の経過に伴ってより酸性側に変化している点についてもIC分析データで浸出期間の経過とともに検出されたギ酸、酢酸の量が増加している点から説明することができる。

また、Ehについては、単純系浸出試験での浸出液の場合では、浸出期間の経過に伴ってEh値が低下しており、還元側に変化している。この原因はアスファルト中に存在する多環芳香族のメチル基あるいはエチル基が酸化分解し、浸出成分の主要成分であるギ酸、酢酸が生成したものと推定しており、浸出液中において酸化分解反応が生じたことにより、浸出液が還元側に変化したものと推定することができる。

2) TOC及びIC分析結果について

各浸出試験の浸出液中のTOC分析値とIC分析値は、浸出期間の経過とともに、増加する傾向を示した。IC分析の結果、主成分はギ酸及び酢酸であることが判明したため、単純系浸出試験及び複合系浸出試験において、アスファルトから浸出する可溶性有機成分の主成分はギ酸と酢酸であることが言えた。

3) 可溶性有機成分について

アスファルトから浸出する可溶性有機成分を1N-水酸化ナトリウムによって抽出した抽出液の分析結果及び浸出試験によって浸出した可溶性有機成分の分析結果から、カルボン酸を同定することができたことから、アスファルト自体及びアスファルトから浸出する可溶性有機成分中には、錯体形成に重要と考えられる有機配位子のカルボン酸の存在を確認することができた。また、これら成分の液中濃度は 10^{-9} kg/kgのオーダーであり、IC分析で同定できたギ酸及び酢酸の液中濃度の 10^{-6} kg/kgのオーダーに対して1000倍低い濃度となったことから、これらの成分も酸化分解反応によって生成されたものと考えらるならば低い反応と推定される。

なお、単純系浸出試験と複合系浸出試験の浸出液中の可溶性有機成分が異なっている点、即ち単純系浸出試験では主成分は芳香族カルボン酸であるのに対して、複合系浸出試験では主成分は高級脂肪酸となっている原因については、可溶性有機成分のGC/MSの前処理操作の違いによるものである。即ち、単純系浸出試験では、測定試料中の可溶性有機成分、特にカルボン酸を回収するためにクロロホルムとメタノールを使用したのに対して、複合系浸

出試験では測定試料中に多量の無機塩（カルシウムやナトリウム）が含まれており，メタノールを加えると測定しようとする可溶性有機成分中に多量の無機塩が混入し，GC/MS分析の妨害元素となることが心配されたため，複合系浸出試験の測定試料はクロロホルムのみによる可溶性有機成分の回収を行ったため，カルボン酸が回収されず，高級脂肪酸がより選択的に回収されたと考えられた。

5. ま と め

- 1) 各浸出液のTOC分析値とIC分析によるギ酸及び酢酸の濃度は浸出期間とともにほぼ同じように直線的増加傾向を示した。
- 2) 浸出試験での最大浸出期間（単純系浸出試験）364dにおける浸出液中のTOC分析結果からアスファルト1g当たり発生する炭素量に換算すると約2000 μ gと評価できる。
- 3) 各浸出液のIC分析結果から、アスファルトから浸出する主要な可溶性有機成分は低分子量のカルボン酸であるギ酸と酢酸であることがわかった。
また、浸出したギ酸と酢酸の量をアスファルト1g当りに換算すると約2000 μ gと評価することができた。
- 4) アスファルトから浸出したギ酸と酢酸以外の可溶性有機成分は、高級脂肪酸及び芳香族カルボン酸であり、これら成分の浸出量はアスファルト1g当りに換算すると約1000ngと評価することができ、アスファルトから浸出した主要成分のギ酸と酢酸の浸出量に対して、約1/1000となった。
- 5) 1N-水酸化ナトリウム抽出によりアスファルト中に存在する可溶性有機成分を分析した結果、高級脂肪酸及び芳香族カルボン酸を定量することができ、アスファルト中にカルボン酸の存在を確認することができた。
- 6) アスファルトから浸出したギ酸、酢酸及び高級脂肪酸、芳香族カルボン酸の浸出機構については、ギ酸、酢酸はアスファルト中の多環芳香族のメチル基、エチル基が酸化分解してギ酸、酢酸が生成された後、脱離し浸出液中に浸出したものと推定される。一方、高級脂肪酸及び芳香族カルボン酸についてはギ酸と酢酸の濃度に対して約1/1000程度の低い濃度となっていることから、アスファルト中の不飽和炭化水素の酸化分解反応によって生成されるカルボン酸生成は緩慢なものと推定される。
- 7) アスファルト固化体の地層処分において問題となる錯体形成に重要と考えられる有機配位子としてのカルボン酸については、アスファルト自体及びアスファルト浸出液中にその存在を確認することができた。

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) 現在、実施しているアスファルト浸出試験を継続し、長期の浸出期間における可溶性有機成分の浸出挙動を評価する。
- 2) アスファルトの放射線照射試験を行い、放射線劣化によるアスファルト成分の変化及びアスファルトから浸出する可溶性有機成分の浸出挙動を評価する。
- 3) 非酸化性雰囲気下のアスファルト浸出試験を行い、アスファルトからの主要な可溶性有機成分であるギ酸及び酢酸の浸出メカニズムの検討を行う。

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東レリサーチセンター有機分析化学研究部の八嶋氏及び古市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, アスファルトかち浸出する可溶性有機成分に関する評価試験 :PNC8410-94-078 (1994)
- 2) 加川昭夫, 須黒寿康, 福本雅弘, 宮本陽一, 中西芳雄, アスファルトかち浸出する可溶性有機成分に関する評価試験(2) :PNC8410-94-281 (1994)
- 3) 固体試料中の組成分析, 石油学会規格(昭和58年11月25日制定), 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[JIP-5S-22-83]

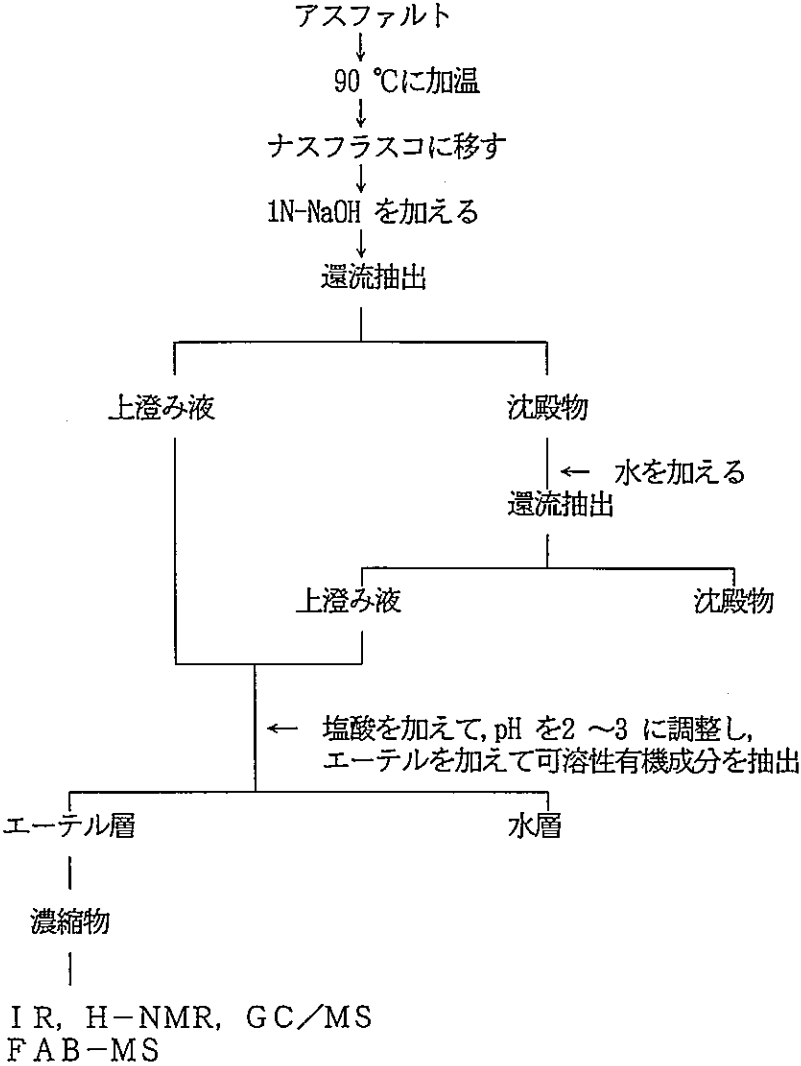


図-1 アスファルト中の可溶性有機成分回収試験手順

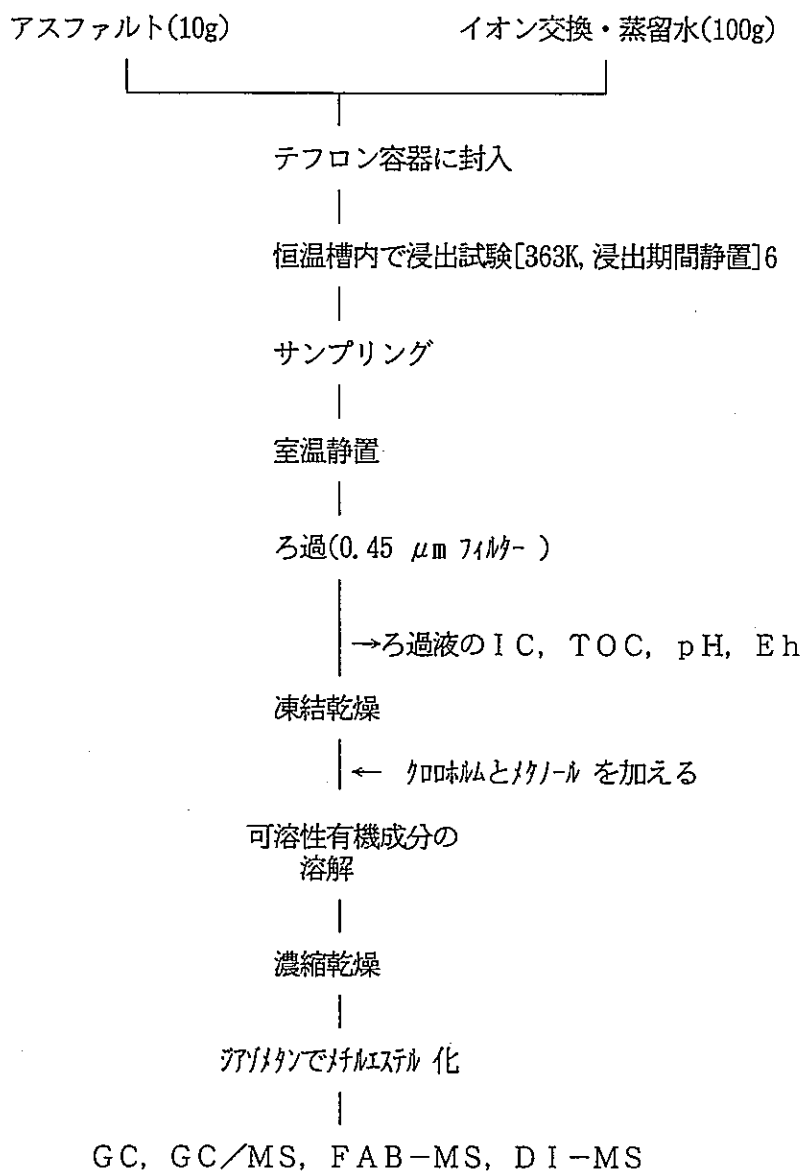


図-2 363K, 単純系アスファルト浸出試験タイプ-I 試験手順

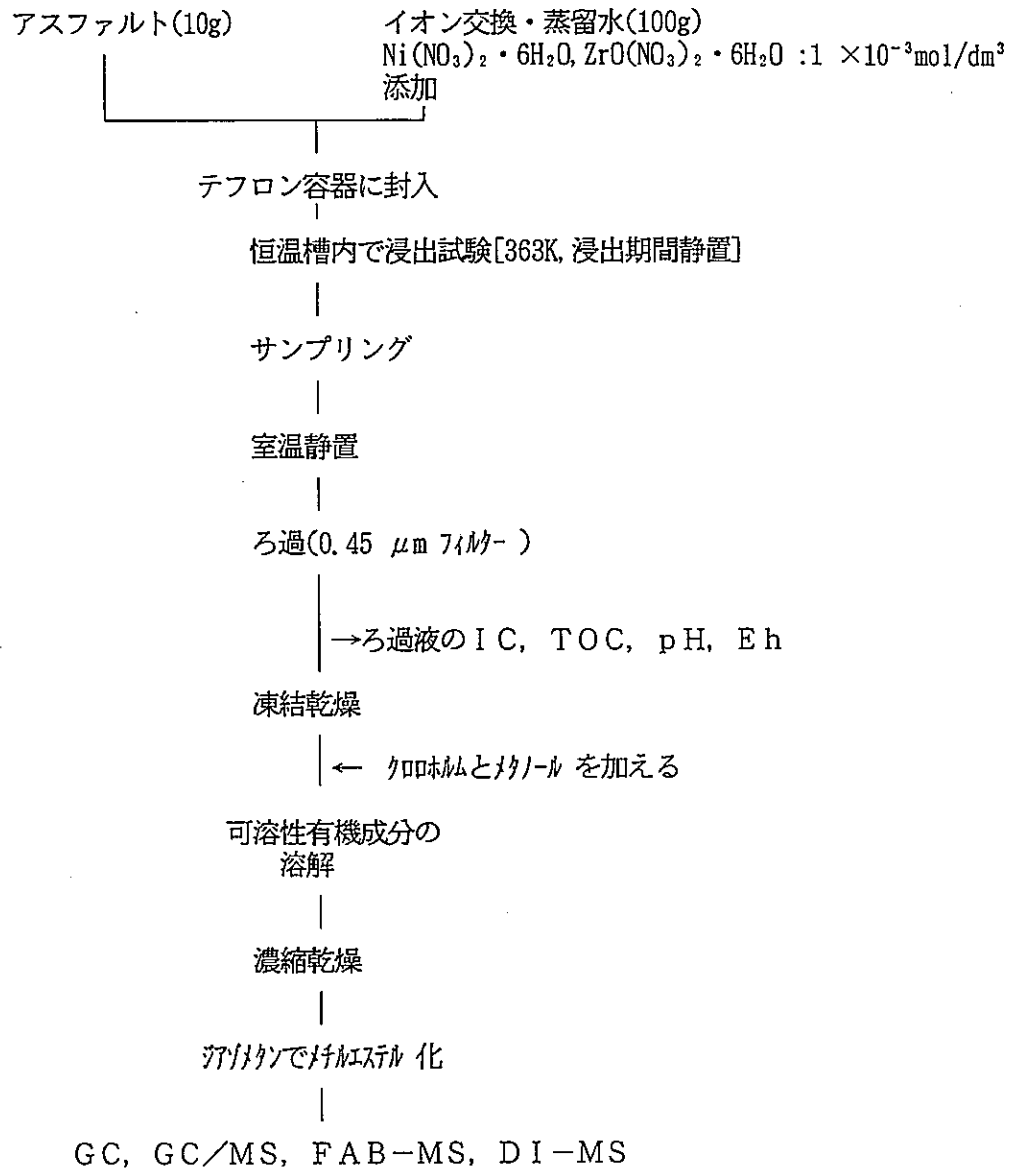


図-3 363K, 単純系アスファルト浸出試験タイプII試験手順

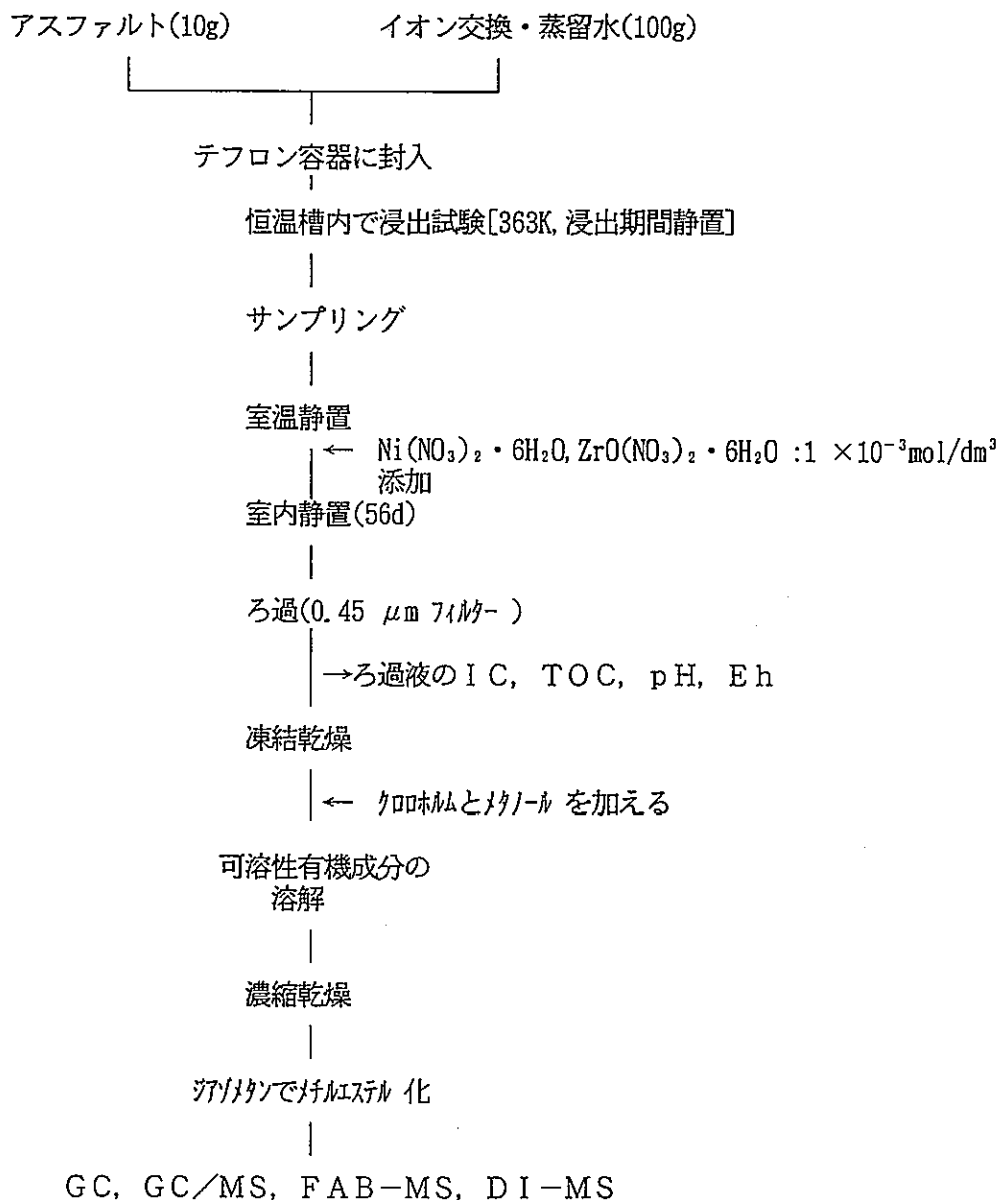


図-4 363K, 単純系アスファルト浸出試験タイプ-III試験手順

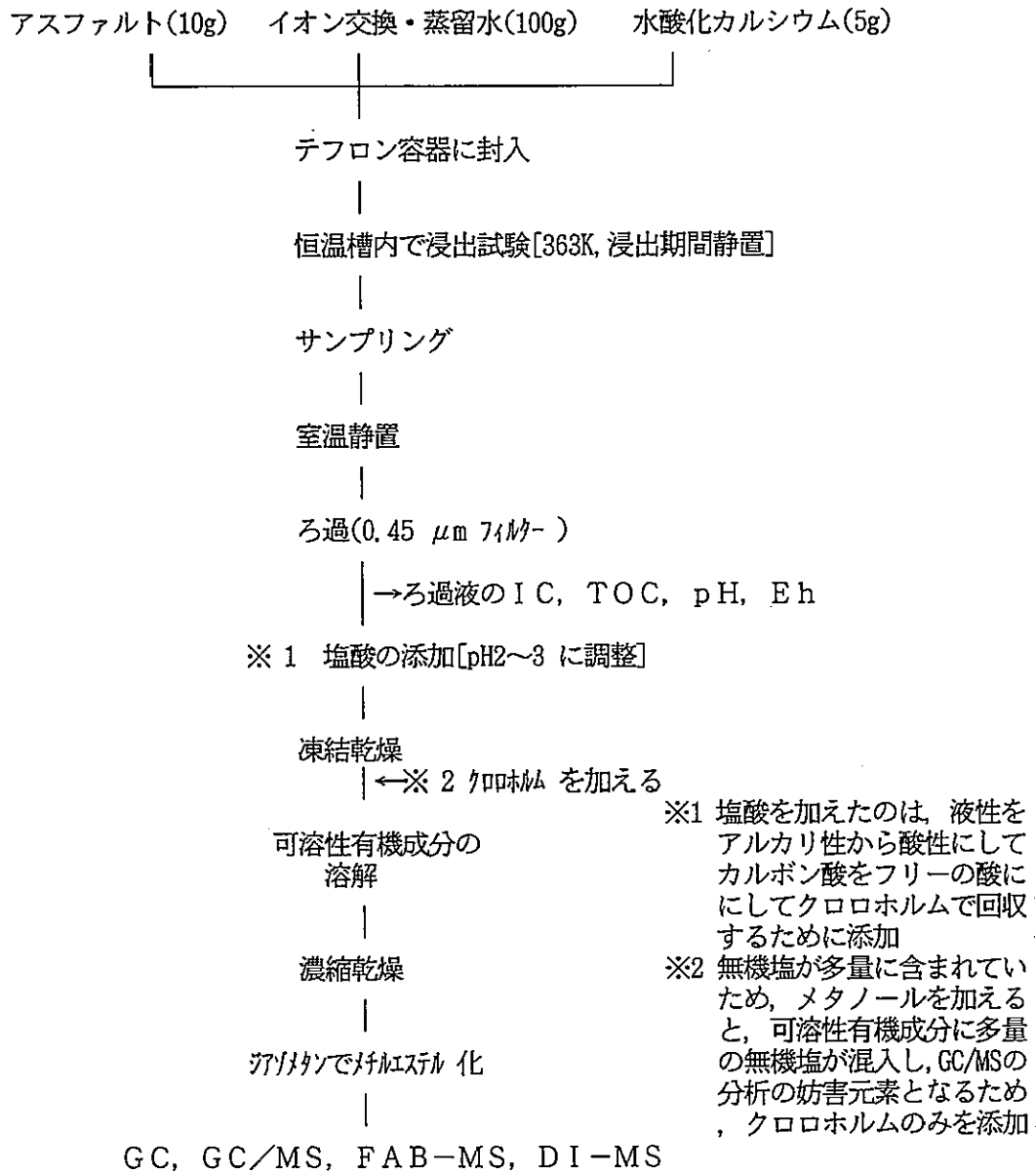


図-5 363K, 複合系アスファルト浸出試験タイプ-I 試験手順

アスファルト(10g) イオン交換・蒸留水(100g) 水酸化カルシウム(5g) 硝酸ナトリウム(10g)

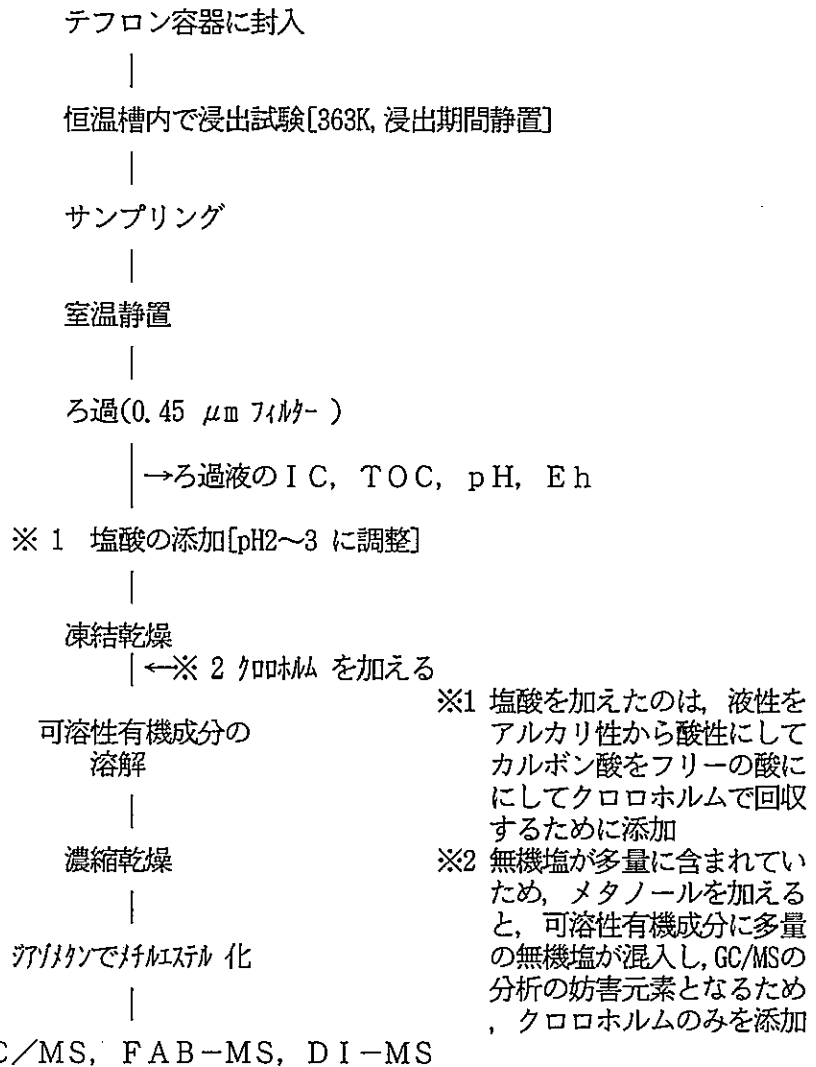
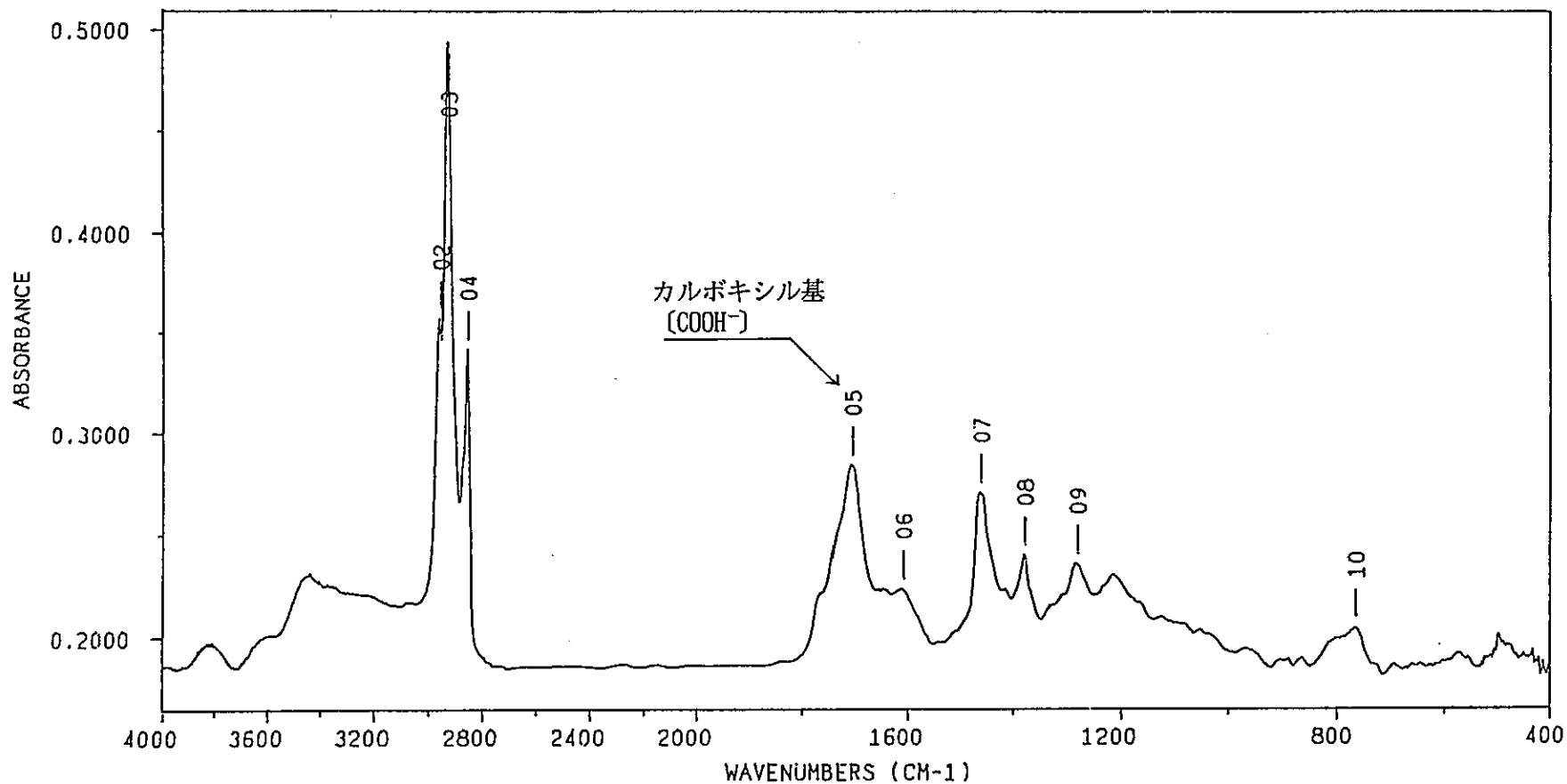


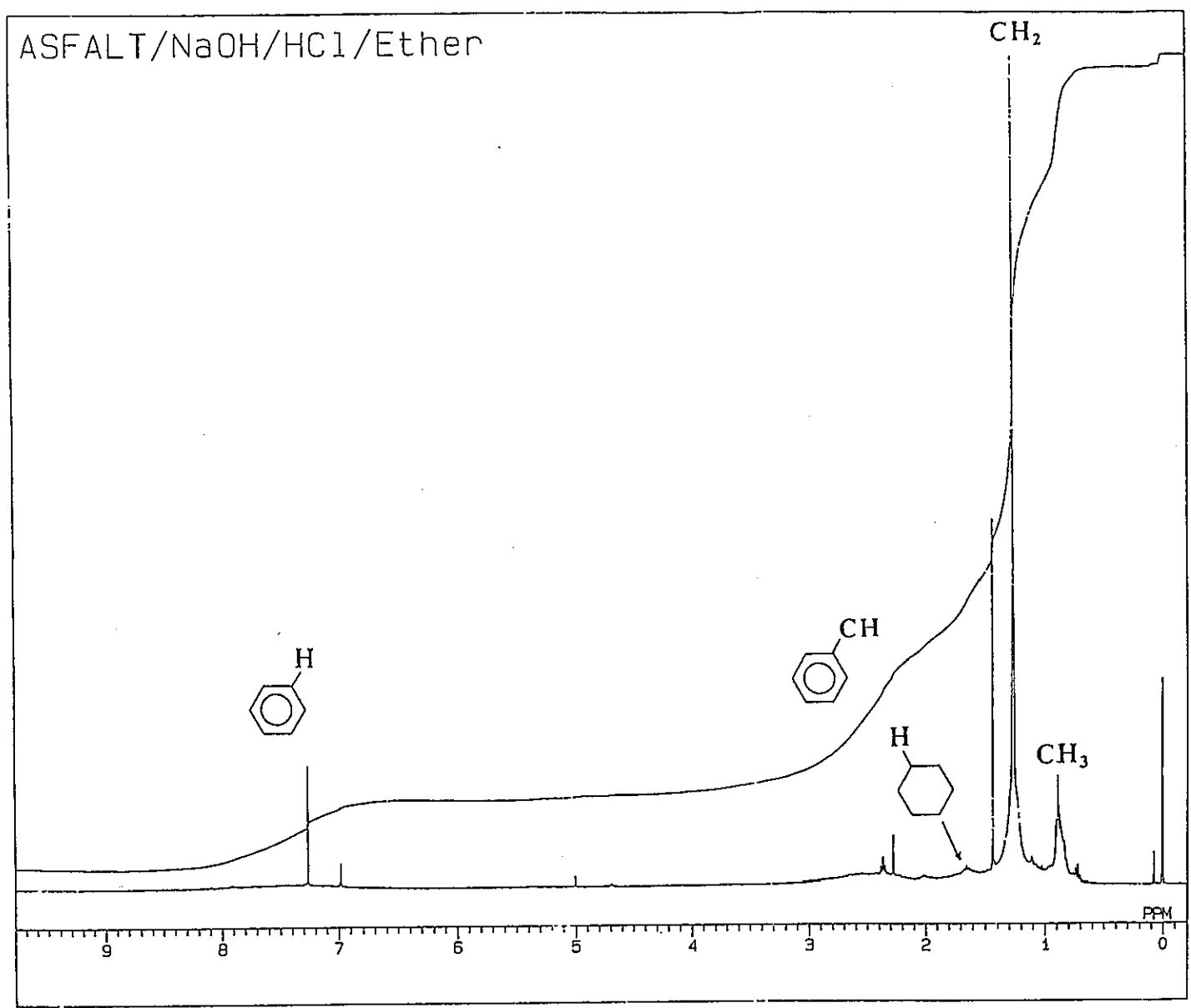
図-6 363K, 複合系アスファルト浸出試験タイプ-II試験手順



SAMPLE NAME : Asphalt/NaOH/HCl/Ethr
 COMMENT : KBr 20-Sep-94 SNF188
 SAMPLING RATE : 1 LAMBDA FOLD : 0
 RESOLUTION : 4 CM-1 INTERPOLATION : 1
 TIMES : 60

ID-NO	POSITION	HEIGHT	ID-NO	POSITION	HEIGHT	ID-NO	POSITION	HEIGHT	ID-NO	POSITION	HEIGHT
02	2956.38	0.3572	05	1706.71	0.2844	07	1461.80	0.2507	09	1280.52	0.2359
03	2925.52	0.4941	06	1610.29	0.2233	08	1378.87	0.2397	10	763.68	0.2043
04	2854.17	0.3420									

図-7 回収可溶性有機成分のIR分析結果



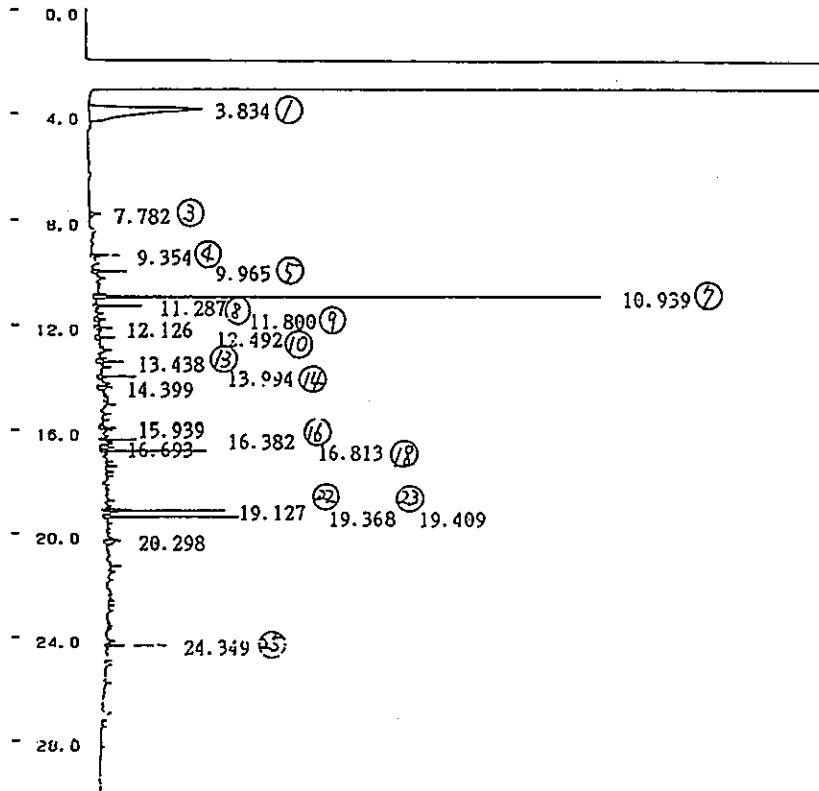
16-SEP-94 10: 12: 19
COMNT ASFALT/NaOH/HCl/Etr
DFILE [100, 100]F09160101
EXMOD SGNON
OBNUC 1H
OBFRQ 399.65 MHz
OBSET 120.00 kHz
OBFIN 14700.0 Hz
POINT 32768
FREQU 5000.0 Hz
FILTR 5000 Hz
PW1 4.7 us
ACQTM 3.277 sec
PD 4.723 sec
DEADT 57.7 us
DELAY 27.0 us
SCANS 16
BF 0.10 Hz
EXREF 0.00 ppm
TEMP. 25.0 c
SLVNT CDCL3

図-8 回収可溶性有機成分の¹H-NMR分析結果

PNC TN8410 95-202

試料 ASPHALT/ME
 装置 島津GC-17A
 カラム DB-5 0.25mm*30m
 温度 100C→300C(10min.)(8C/min.)

CHROMATOPAC C-R7A CH=1 REPORT No.=12 1071=P:CHRMI.C00 94/09/20 08:10:24



** 定算計算結果 **

CH	PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME *
1	1	3.834	1317428	78816		1	1226.8835	①
	7	7.782	59435	8676	S	2	55.3502	③
	15	9.354	79733	19545	V	3	74.2527	④
	19	9.965	94649	24028	V	4	88.1439	⑤
	28	10.939	1043458	351919	V	5	971.7437	⑦
	31	11.287	92586	33226	V	6	86.2228	⑧
	37	11.8	50935	8052	V	7	47.4345	⑨
	40	12.126	56240	12526	V	8	52.3749	
	43	12.492	57635	13885	V	9	53.6742	⑩
	53	13.438	74773	18668	V	10	69.6341	⑬
	60	13.994	81379	27039	V	11	75.7856	⑭
	64	14.399	61728	10716	V	12	57.4852	
	80	15.939	57820	11902	V	13	53.8462	
	86	16.382	62401	25183	V	14	58.1118	⑯
	90	16.693	63472	10206	V	15	59.1093	
	91	16.813	165990	74053	V	16	154.5816	⑰
	119	19.127	197453	84381	V	17	183.8821	⑳
	122	19.368	259262	94643	V	18	241.4433	㉑
	123	19.409	62874	38578	V	19	58.553	
	134	20.298	70314	11619	V	20	65.4813	
	177	24.349	103738	43167	V	21	96.6078	㉓

*NAMEはGCピーク
 の各番号を示す。

TOTAL 4113298 1000825 3830.5996

図-9 回収可溶性有機成分のGC (エーテル層中のスチルエステル化物) 分析結果

TIC Data File: IE09FR 22-SEP-94 18:12
 Sample: Asphalt/ME FR-T400618
 Scan# 1 to 1803(1803) RT 0'00" to 30'00"(30'00") EI(Pos.) Lv 0.00
 Operator: Analytical

PNC TN8410 95-202

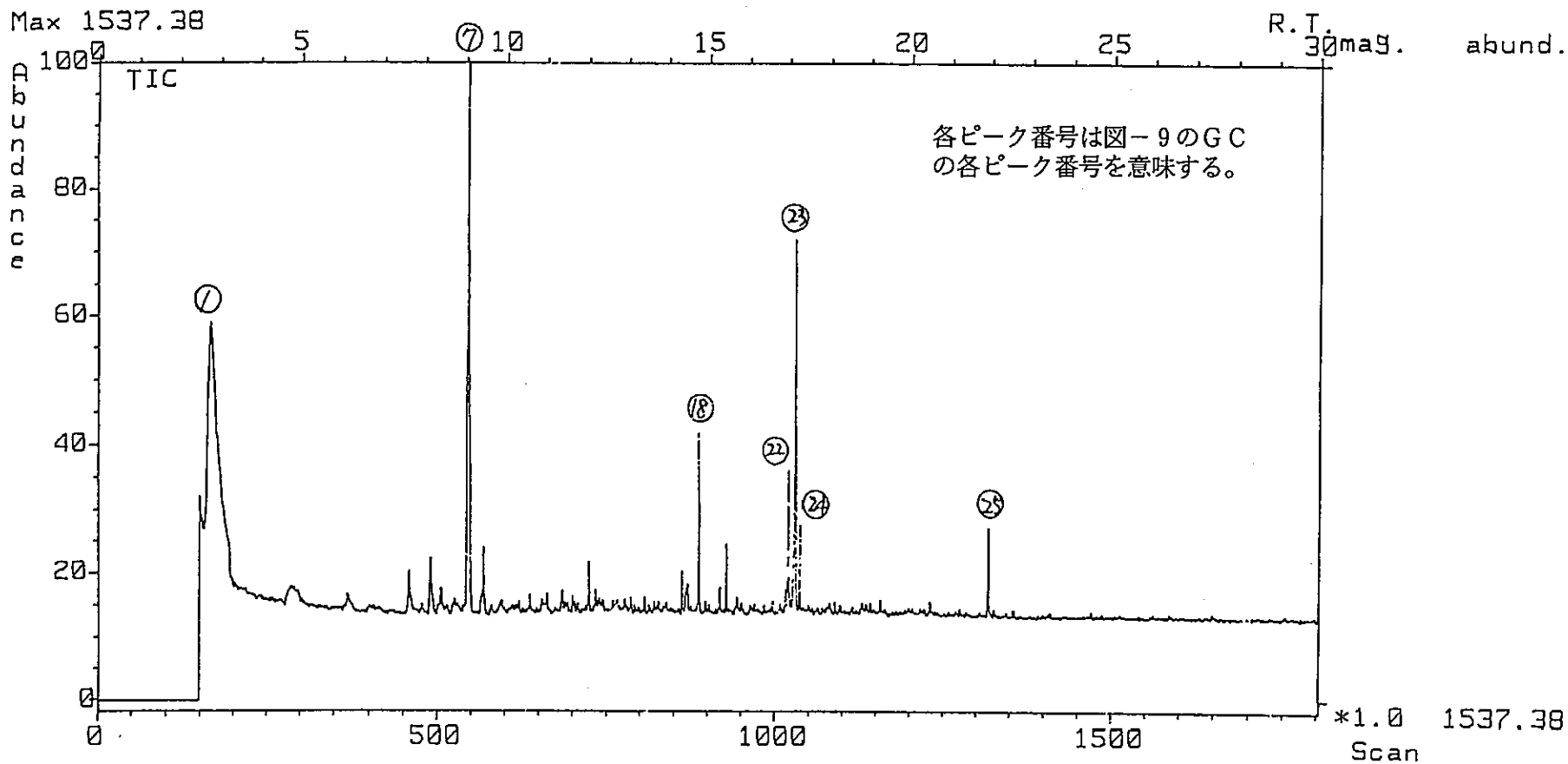


図-10 回収可溶性有機成分のGC/MC (エーテル層中のメチルエステル化物) 分析結果

TIC Data File: IE09FR 22-SEP-94 18:12
Sample: Asphalt/ME FR-T400610
Scan# 1 to 1200(1803) RT 0'00" to 19'58"(30'00") EI(Pos.) LV 0.00
Operator: Analytical

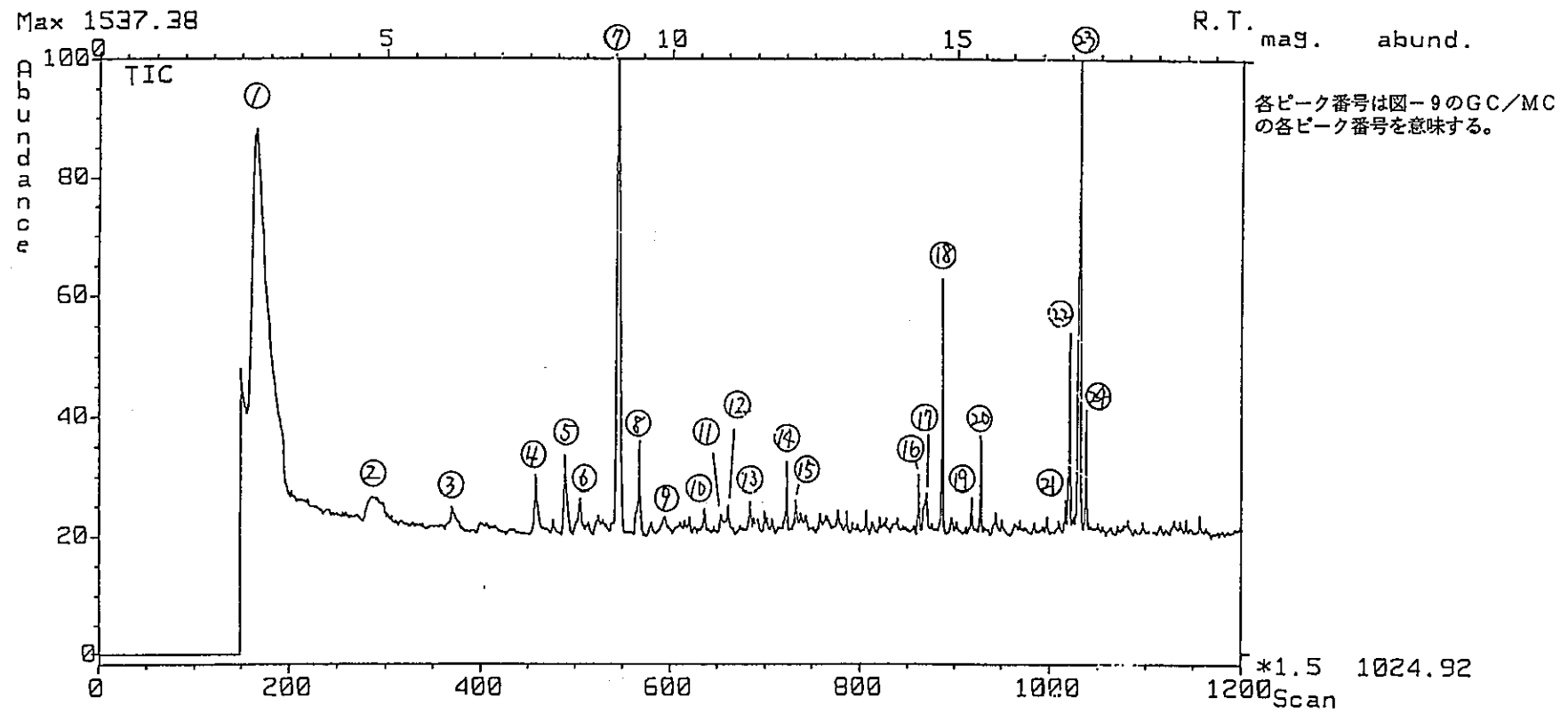
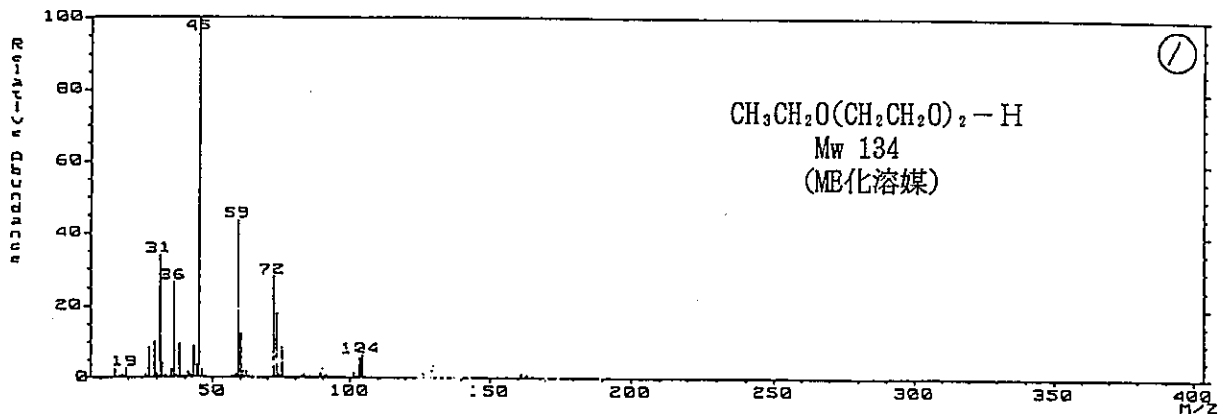
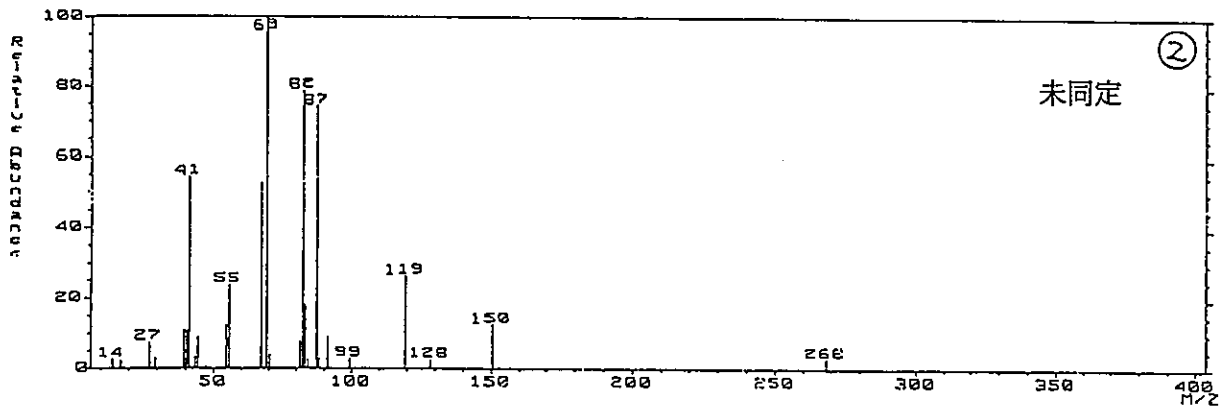


図-11 回収可溶性有機成分のGC/MC (エーテル層中のメチルエステル化物) 拡大図

MASS SPECTRUM Data File: IE09FR 22-SEP-94 18:12
 Sample: 400010101 FR-1400018
 # (187) EI (201) (coef. 1.00) BP: m/z 45.0000 Int. 166.3698 LV 0.00



MASS SPECTRUM Data File: IE09FR 22-SEP-94 18:12
 Sample: 400010101 FR-1400018
 # (285) EI (273) (coef. 1.00) BP: m/z 69.0000 Int. 8.0093 LV 0.00



MASS SPECTRUM Data File: IE09FR 22-SEP-94 18:12
 Sample: 400010101 FR-1400018
 # (389) EI (357) (coef. 1.00) BP: m/z 74.0000 Int. 10.9863 LV 0.00

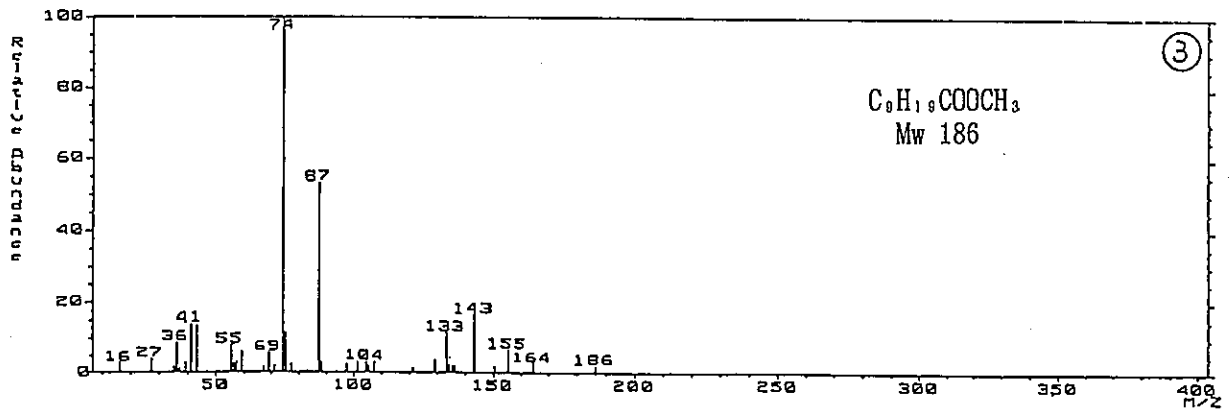
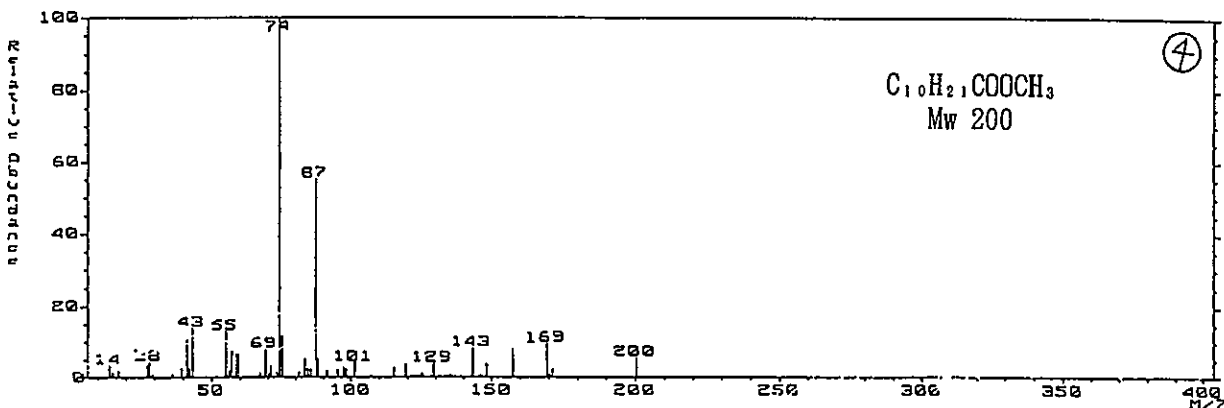


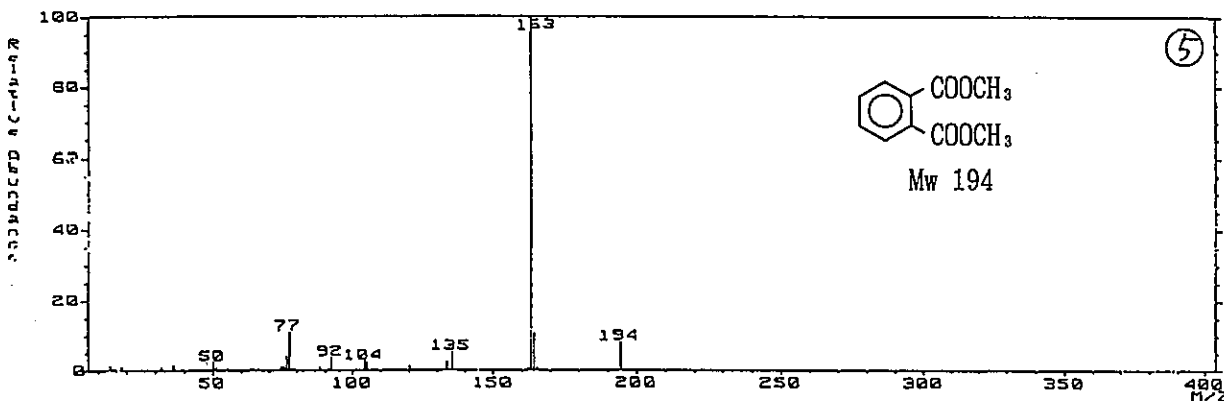
図-12 回収可溶性有機成分のGC/MS (エーテル層中のメチルエステル化物)

成分①, ②, ③のマススペクトル

MASS SPECTRUM Data File: I009FR 22-SEP-94 18:12
 Sample: (407) Int: (407) FR: 100.0000 BP: m/z 74.0000 Int: 30.4276 LU 0.00
 Scan# (407) Int (407) [coeff. 1.00]



MASS SPECTRUM Data File: I009FR 22-SEP-94 18:12
 Sample: (408) Int: (408) FR: 100.0000 BP: m/z 163.0000 Int: 70.4179 LU 0.00
 Scan# (408) Int (408) [coeff. 1.00]



MASS SPECTRUM Data File: I009FR 22-SEP-94 18:12
 Sample: (404) Int: (404) FR: 100.0000 BP: m/z 119.0000 Int: 3.5233 LU 0.00
 Scan# (404) Int (404) [coeff. 1.00]

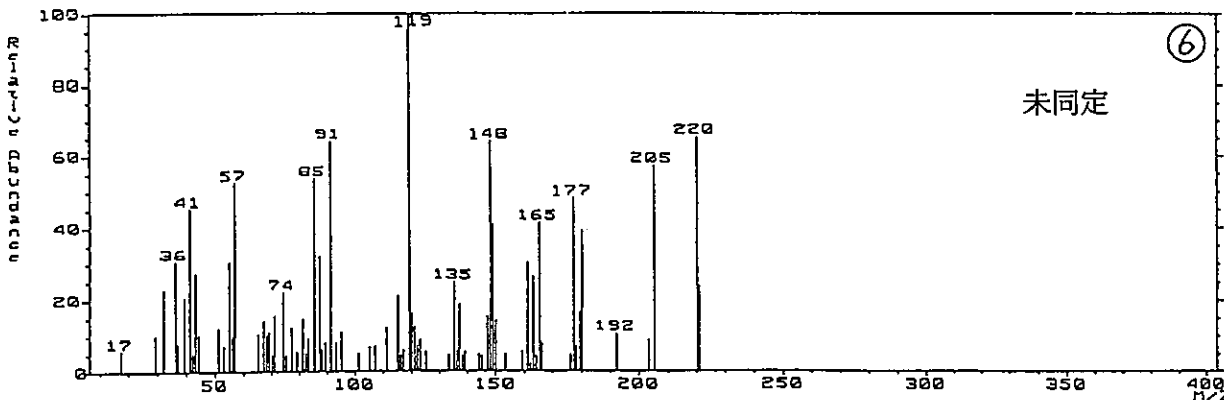
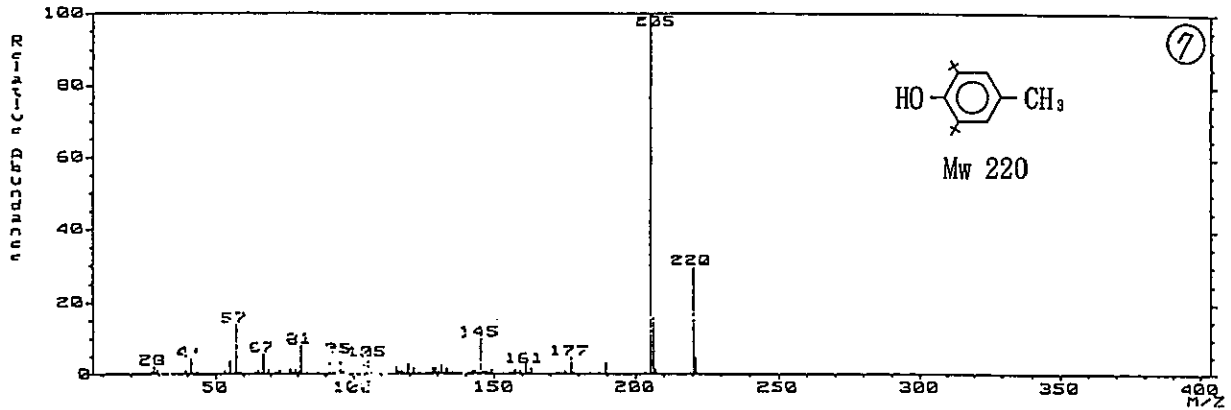


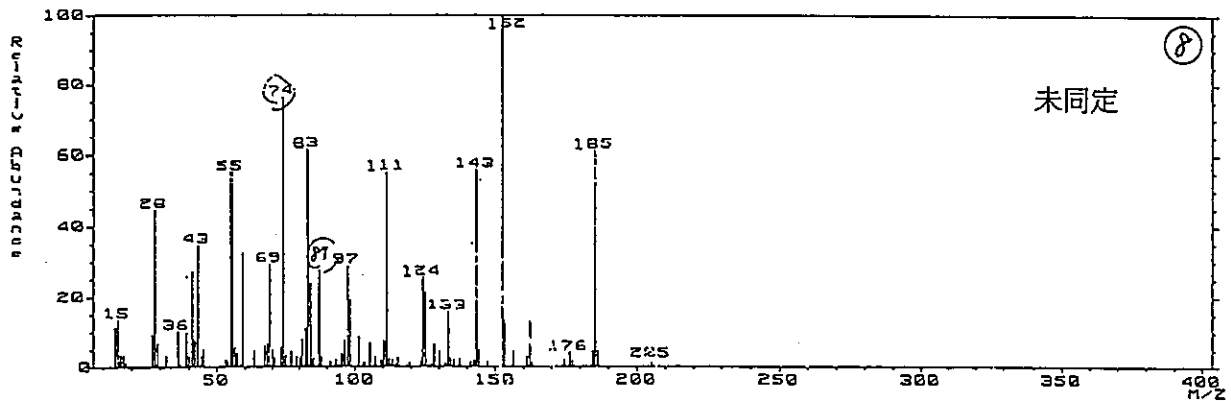
図-13 回収可溶性有機成分のGC/MS (エテル層中のメチルエステル化物)

成分④, ⑤, ⑥のマススペクトル

MASS SPECTRUM Data File: IE09FR 22-SEP-94 18:12
 Sample: 5003 Phalt/ME FR-1400618
 Scan# (544) EI (Pos.) GC 136.36 BP: m/z 205.0000 Int. 442.5785 LV 0.00



MASS SPECTRUM Data File: IE09FR 22-SEP-94 18:12
 Sample: 5003 Phalt/ME FR-1400618
 Scan# (567) EI (Pos.) GC 139.86 BP: m/z 152.0000 Int. 15.6295 LV 0.00



MASS SPECTRUM Data File: IE09FR 22-SEP-94 18:12
 Sample: 5003 Phalt/ME FR-1400618
 Scan# (593) EI (Pos.) GC 143.36 BP: m/z 177.0000 Int. 12.9273 LV 0.00

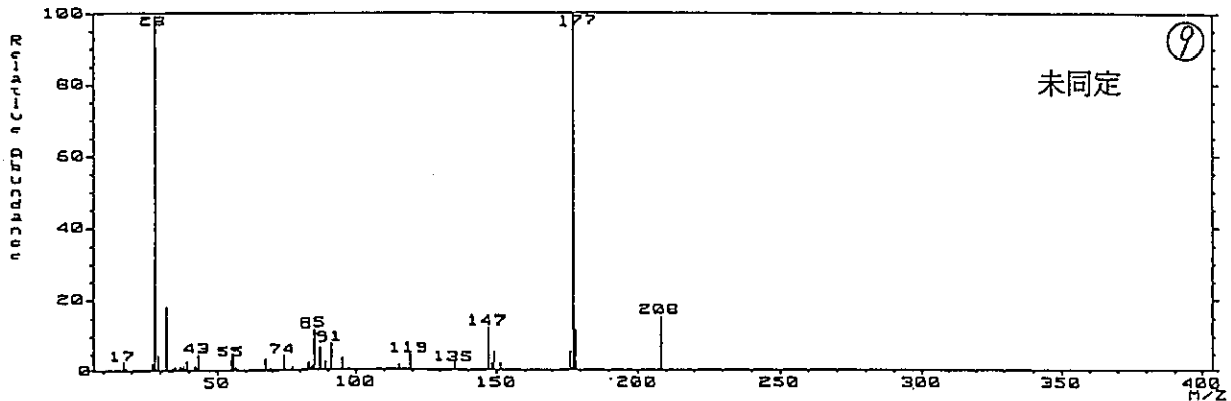
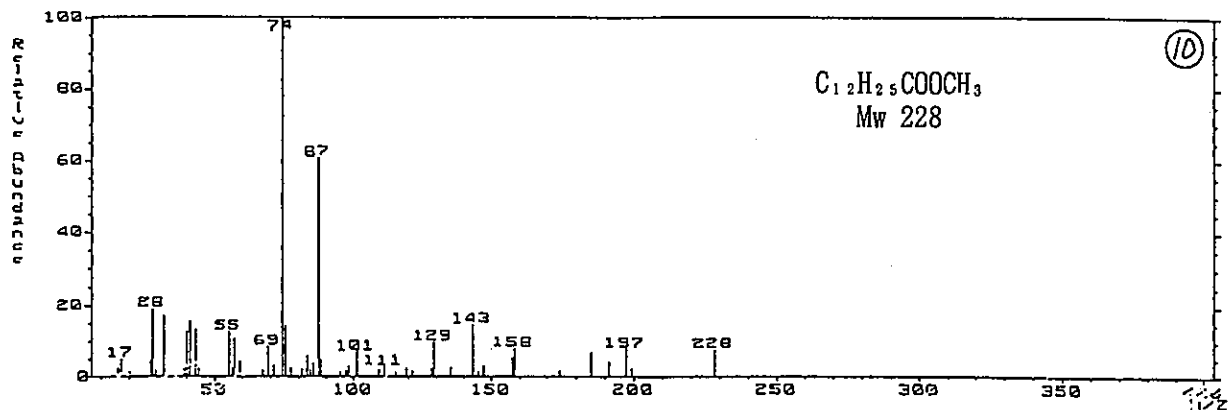


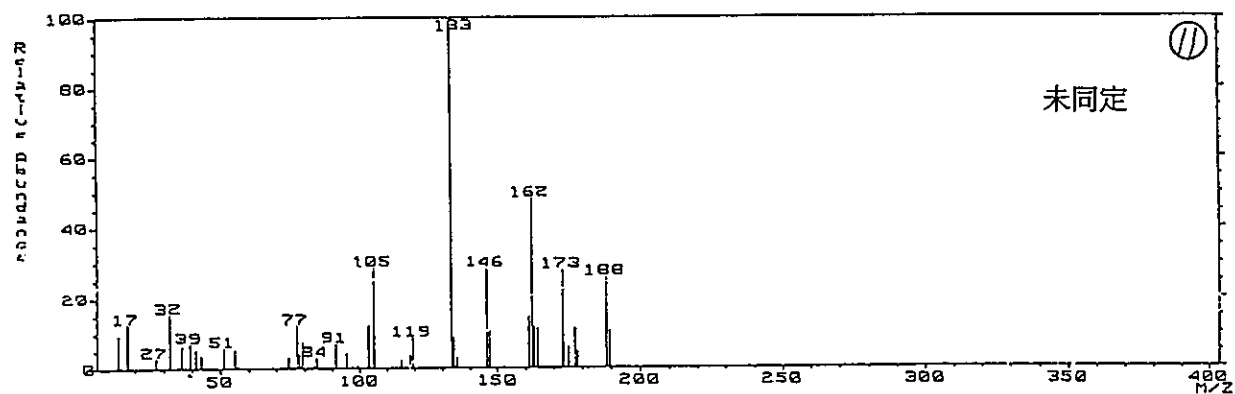
図-14 回収可溶性有機成分のGC/MS (エーテル層中の好エステル化物)

成分⑦, ⑧, ⑨のマススペクトル

MASS SPECTRUM Data File: IE09FR 22-SEP-94 18:12
 Sample: 334: Phat/ME FR-1400618
 Scan # (636) EI (Pos.) GC 149.36 BP: m/z 74.0000 Int. 12.1811 LV 0.00
 (631) (coeff. 1.00)



MASS SPECTRUM Data File: IE09FR 22-SEP-94 18:12
 Sample: 502: Phat/ME FR-1400618
 Scan # (652) EI (Pos.) GC 151.66 BP: m/z 133.0000 Int. 5.6732 LV 2.00
 (645) (coeff. 1.00)



MASS SPECTRUM Data File: IE09FR 22-SEP-94 18:12
 Sample: 503: Phat/ME FR-1400618
 Scan # (661) EI (Pos.) GC 153.00 BP: m/z 190.0000 Int. 6.8710 LV 0.00
 (664) (coeff. 1.00)

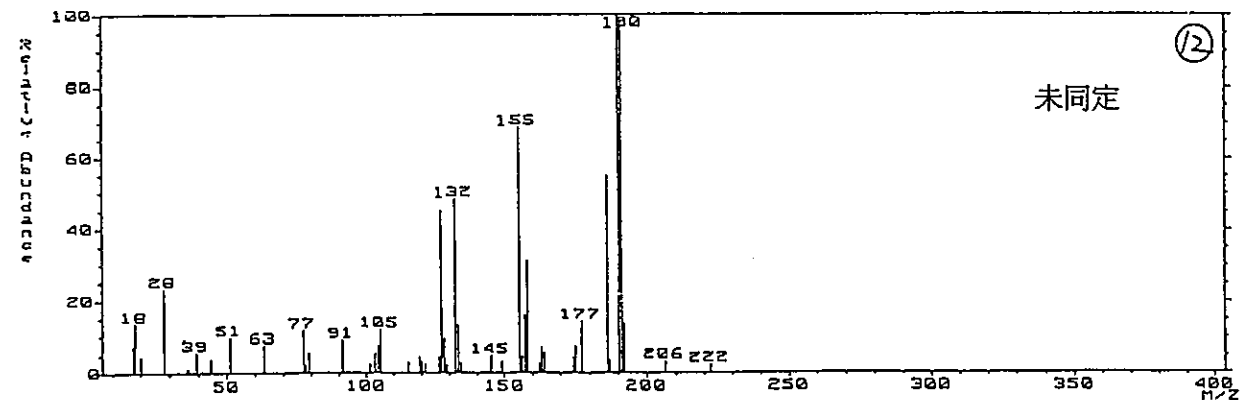
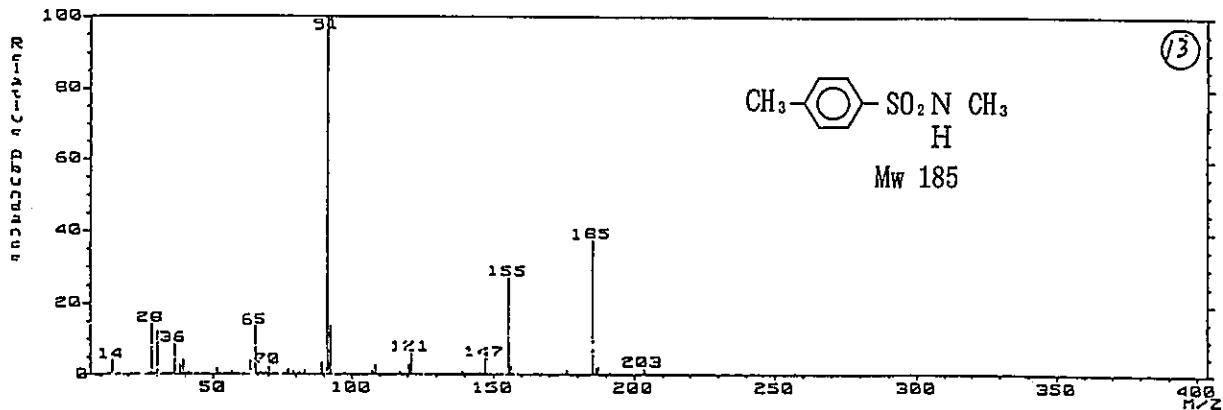
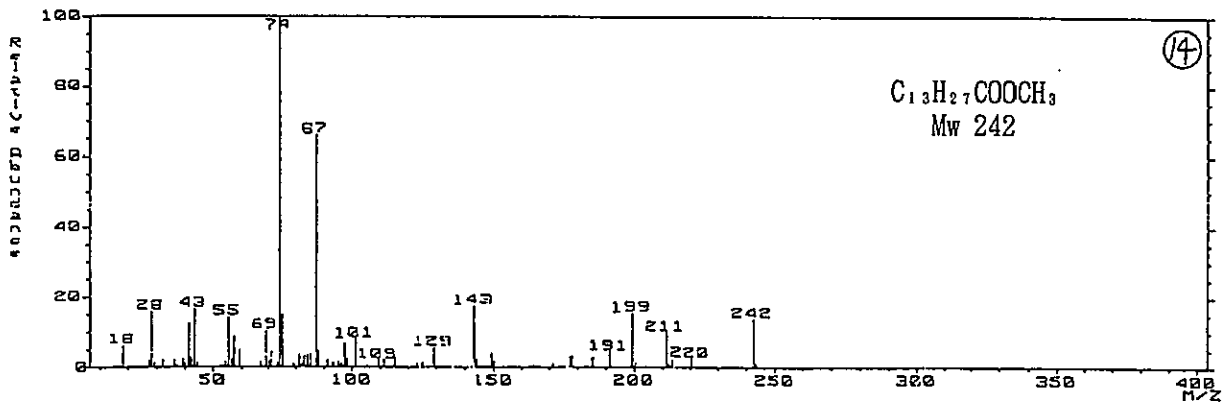


図-15 回収可溶性有機成分のGC/MS (エテル層中のメチルエステル化物)
 成分⑩, ⑪, ⑫のマススペクトル

GC/MS SPECTRUM Data File: IE09FR 22-SEP-94 18:12
 (13) (13) (13) GC 163.10 BP: m/z 91.0000 Int. 19.8609 LV 0.00
 (coeff. 1.00)



GC/MS SPECTRUM Data File: IE09FR 22-SEP-94 18:12
 (14) (14) (14) GC 163.76 BP: m/z 74.0000 Int. 27.6016 LV 0.00
 (coeff. 1.00)



GC/MS SPECTRUM Data File: IE09FR 22-SEP-94 18:12
 (15) (15) (15) GC 163.76 BP: m/z 28.0000 Int. 5.3955 LV 0.00
 (coeff. 1.00)

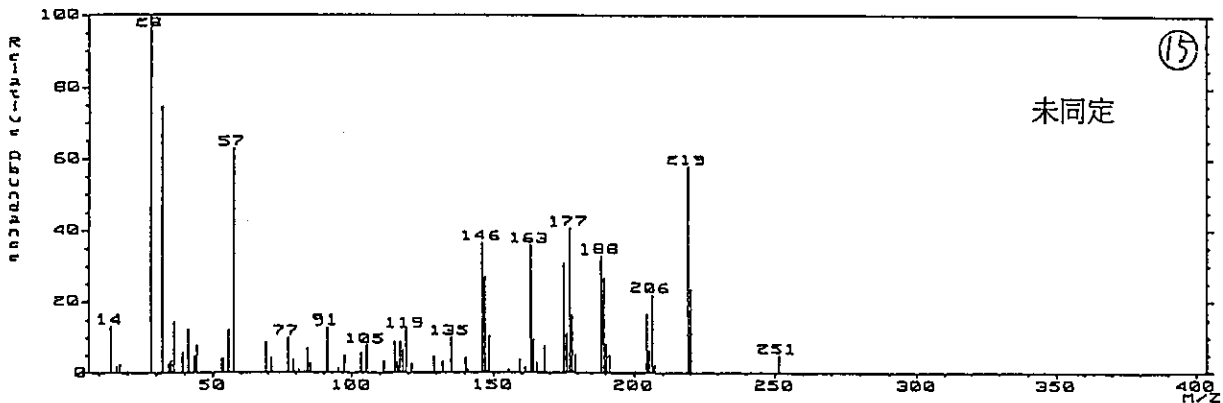
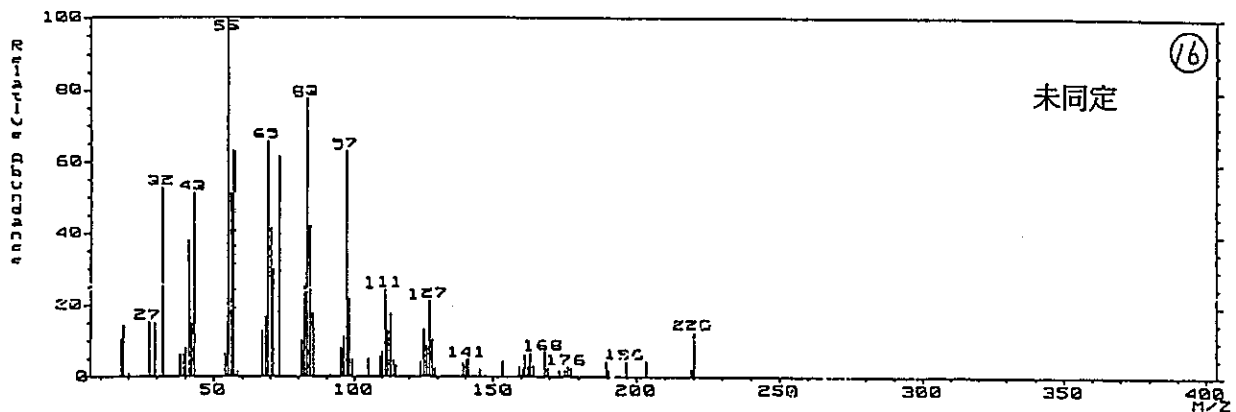
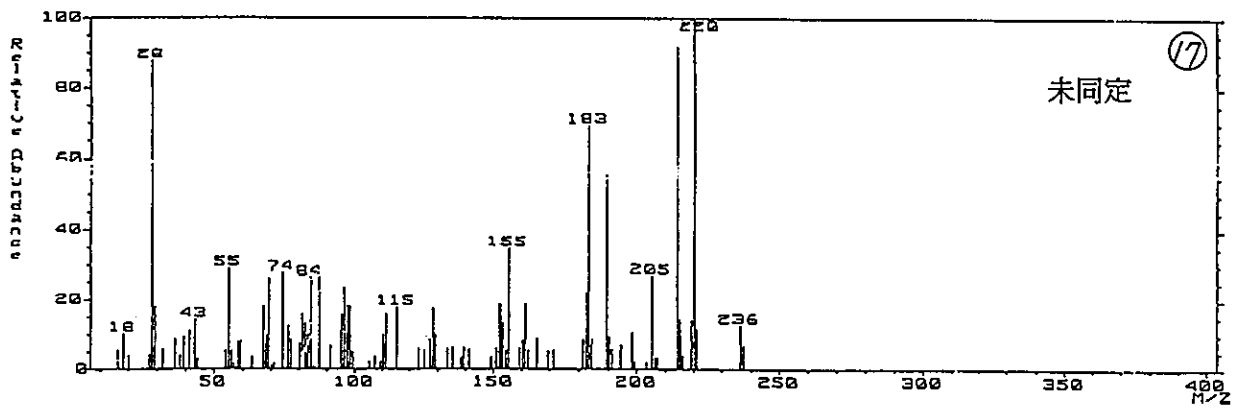


図-16 回収可溶性有機成分のGC/MS (エーテル層中のメチルエステル化物)
 成分⑬, ⑭, ⑮のマススペクトル

MASS SPECTRUM Data File: IE09FR 22-SEP-94 18:12
 Sample: Asphalt/ME FR-1400018
 Scan# (851) Int (858) [coeff. 1.00] BP: m/z 55.0000 Int. 8.9905 LV 0.00



MASS SPECTRUM Data File: IE09FR 22-SEP-94 18:12
 Sample: Asphalt/ME FR-1400018
 Scan# (869) Int (873) [coeff. 1.00] BP: m/z 220.0000 Int. 5.0033 LV 0.00



MASS SPECTRUM Data File: IE09FR 22-SEP-94 18:12
 Sample: Asphalt/ME FR-1400018
 Scan# (886) Int (892) [coeff. 1.00] BP: m/z 74.0000 Int. 92.5781 LV 0.00

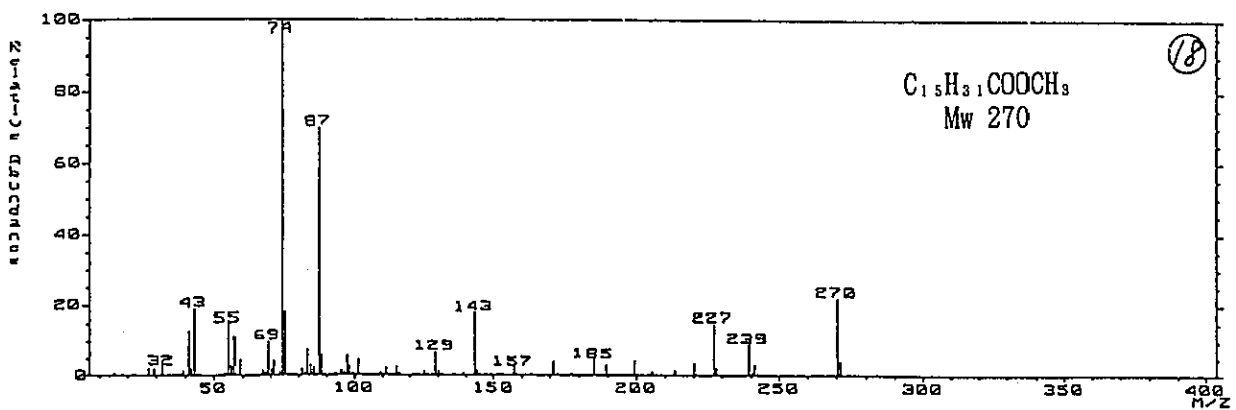
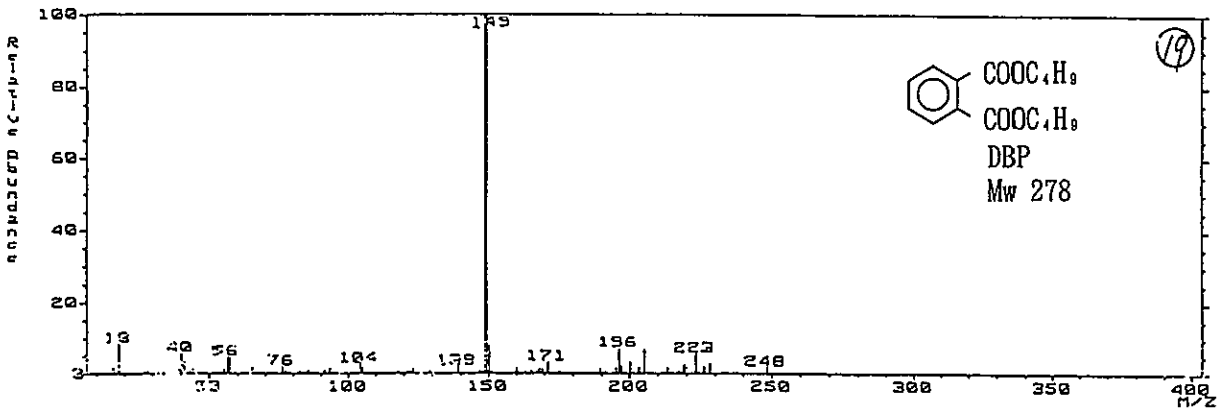


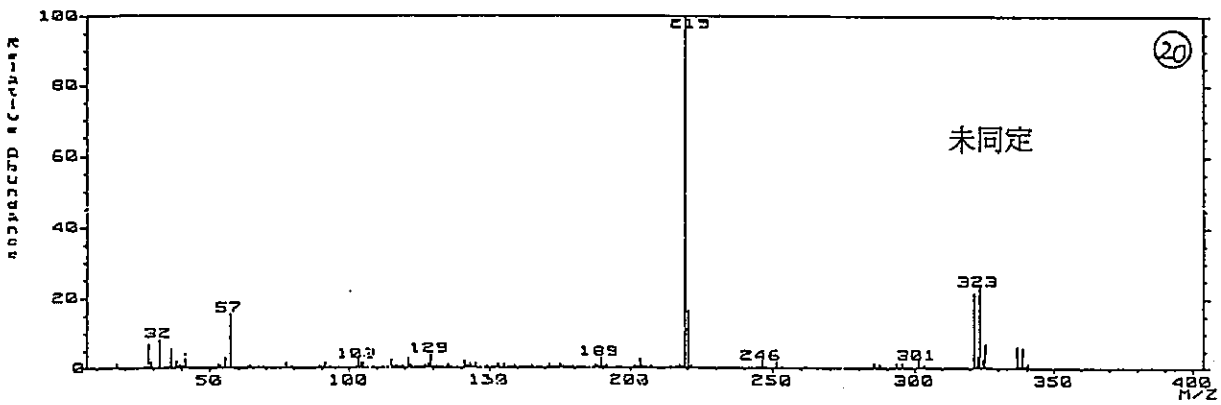
図-17 回収可溶性有機成分のGC/MS (エテル層中の好エステル化物)

成分⑩, ⑪, ⑬のマススペクトル

DATA FILE: IEGSFR 22-SEP-94 18:12
 MASS SPECTRUM
 RT: 14.000 BP: m/z 149.0000 Int. 28.9947 LV 0.00
 (918) (914) [coef. 1.00]



DATA FILE: IEGSFR 22-SEP-94 18:12
 MASS SPECTRUM
 RT: 14.000 BP: m/z 219.0000 Int. 45.3553 LV 0.00
 (928) (924) [coef. 1.00]



DATA FILE: IEGSFR 22-SEP-94 18:12
 MASS SPECTRUM
 RT: 15.000 BP: m/z 67.0000 Int. 3.3156 LV 0.00
 (1015) (1012) [coef. 1.00]

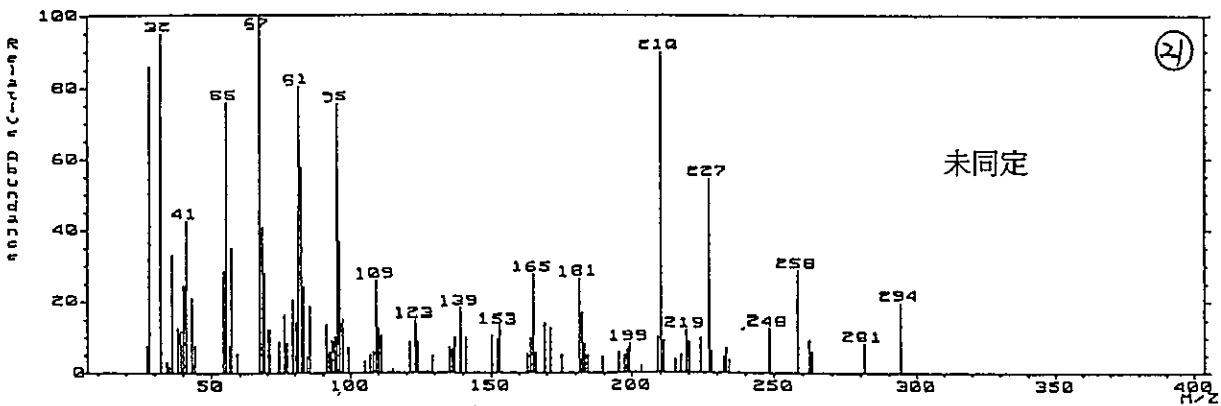
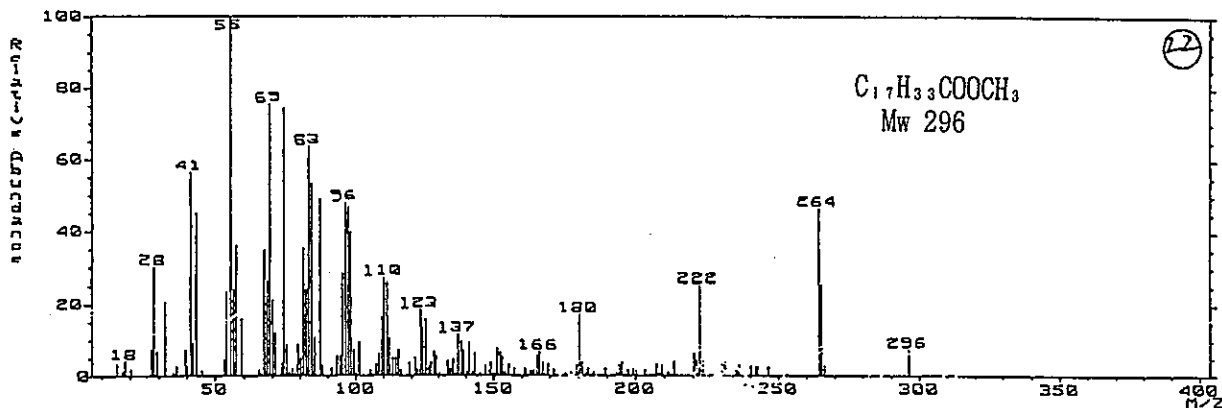


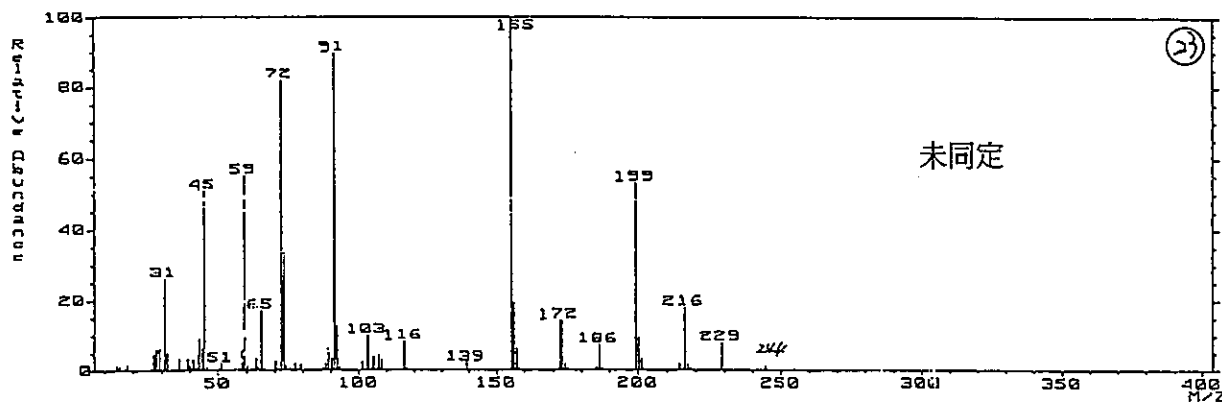
図-18 回収可溶性有機成分のGC/MS (エテル層中のメチルエステル化物)

成分①, ②, ③のマスペクトル

MASS SPECTRUM Data File: I009FR 22-SEP-94 18:12
 RT: 14.008 min. GC 200.0°C BP: m/z 55.0000 Int. 20.5414 LV 0.00
 (1020) (1022) (coef. 1.00)



MASS SPECTRUM Data File: I009FR 22-SEP-94 18:12
 RT: 18.331 min. GC 200.0°C BP: m/z 155.0000 Int. 114.6745 LV 0.00
 (1030) (1035) (coef. 1.00)



MASS SPECTRUM Data File: I009FR 22-SEP-94 12:12
 RT: 13.377 min. GC 200.0°C BP: m/z 74.0000 Int. 43.6188 LV 0.00
 (1037) (1040) (coef. 1.00)

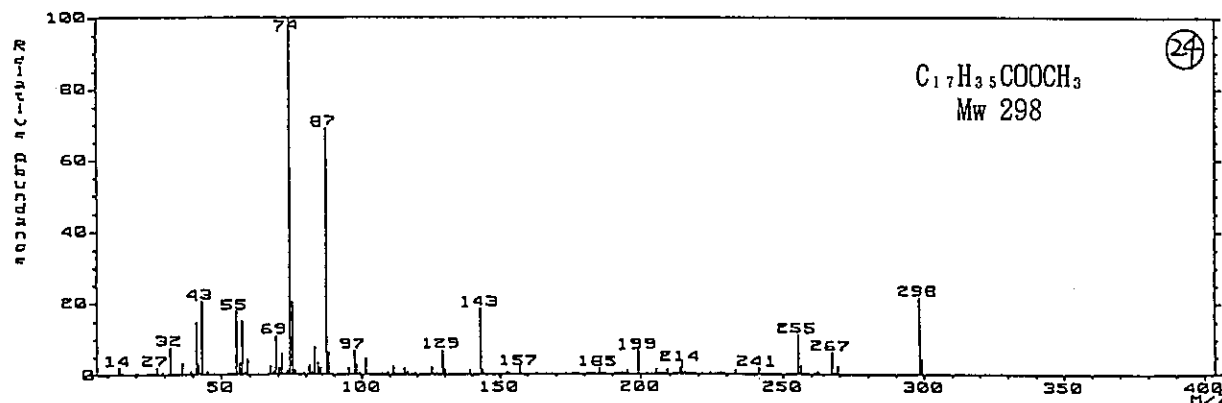


図-19 回収可溶性有機成分のGC/MS (エーテル層中のメチルエステル化物)

成分②, ③, ④のマススペクトル

MASS SPECTRUM Data File: IE09FR 22-SEP-94 18:12
 Sample: Phenyl ME FR-1409516
 GC 252.4c BP: m/z 149.0000 Int. 65.4893 LV 0.00
 Scan# (1317) - (1314) [coeff. 1.00]

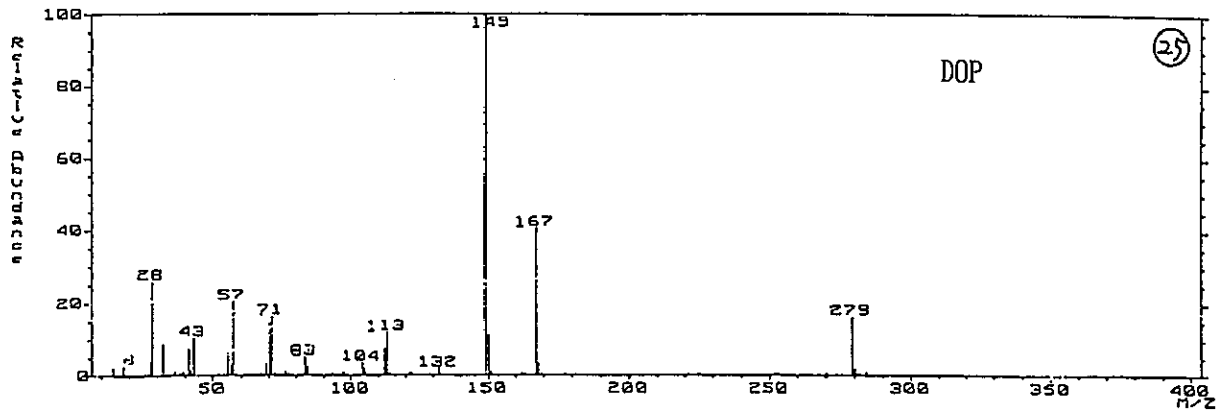
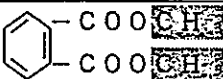


図-20 回収可溶性有機成分のGC/MS (エーテル層中のメチルエステル化物)
 成分⑤のマススペクトル

表-2 アスファルト中の可溶性有機成分

ピーク※	同定成分	試料中濃度
1	カルピトール (ME化溶媒)	1230
2	未同定	
3	$C_9H_{19}COO-CH_3$	50
4	$C_{10}H_{21}COO-CH_3$	70
5		90
6	未同定	
7	BHT	970
8	未同定	90
9	未同定	50
10	$C_{12}H_{25}COO-CH_3$	50
11	未同定	
12	未同定	
13	$CH_3-C_6H_4-SO_2-NH-CH_3$	70
14	$C_{13}H_{27}COO-CH_3$	80
15	未同定	
16	未同定	60
17	未同定	
18	$C_{15}H_{31}COO-CH_3$	150
19	DBP	
20	未同定	
21	未同定	
22	$C_{17}H_{33}COO-CH_3$	180
23	未同定	240
24	$C_{17}H_{35}COO-CH_3$	
25	DOP	100

(単位 $10^{-9}kg/kg$)

表中の試料中濃度の空欄部は $10 \times 10^{-9}kg/kg$ 未満である。

-CH₃はメチルエステル化されたと思われるもの。

試料中には-Hとして存在していると推測される。

※ ピーク番号は図-12~図-20に示されるピークを示す。

別添（表-2）

アスファルト中の可溶性有機成分の同定成分名

ピークNo	同定成分名
1	Ethylcarbitol
3	Decanoic acid
4	Undecanoic acid
5	Phtalicacid
7	2,6-tert-butyl-4-methylphenol
10	Tridecanoicacid
13	Benzenesulphonamide
14	Tetradecanoicacid
18	Hexadecanoic acid
19	Dibutylphthalate
22	Octadecenoic acid
24	Octadecanoic acid
25	Diocetylphthalate

[Mass Spectrum]
Data : ZF09FR2-1 Date : 24-Sep-94 14:04
Sample: Asphalt/ME (x10conc), DI-FB, Note : FR-T400618
Inlet : Direct Ion Mode : FFB+
Spectrum Type : Regular [MF-Linear]
RT : 0.09 min Scan# : (1,4) Temp : 6.4 deg.C
BP : m/z 136.0000 Int. : 161.21
Output m/z range : 10.0000 to 600.0000 Cut Level : 0.00 %

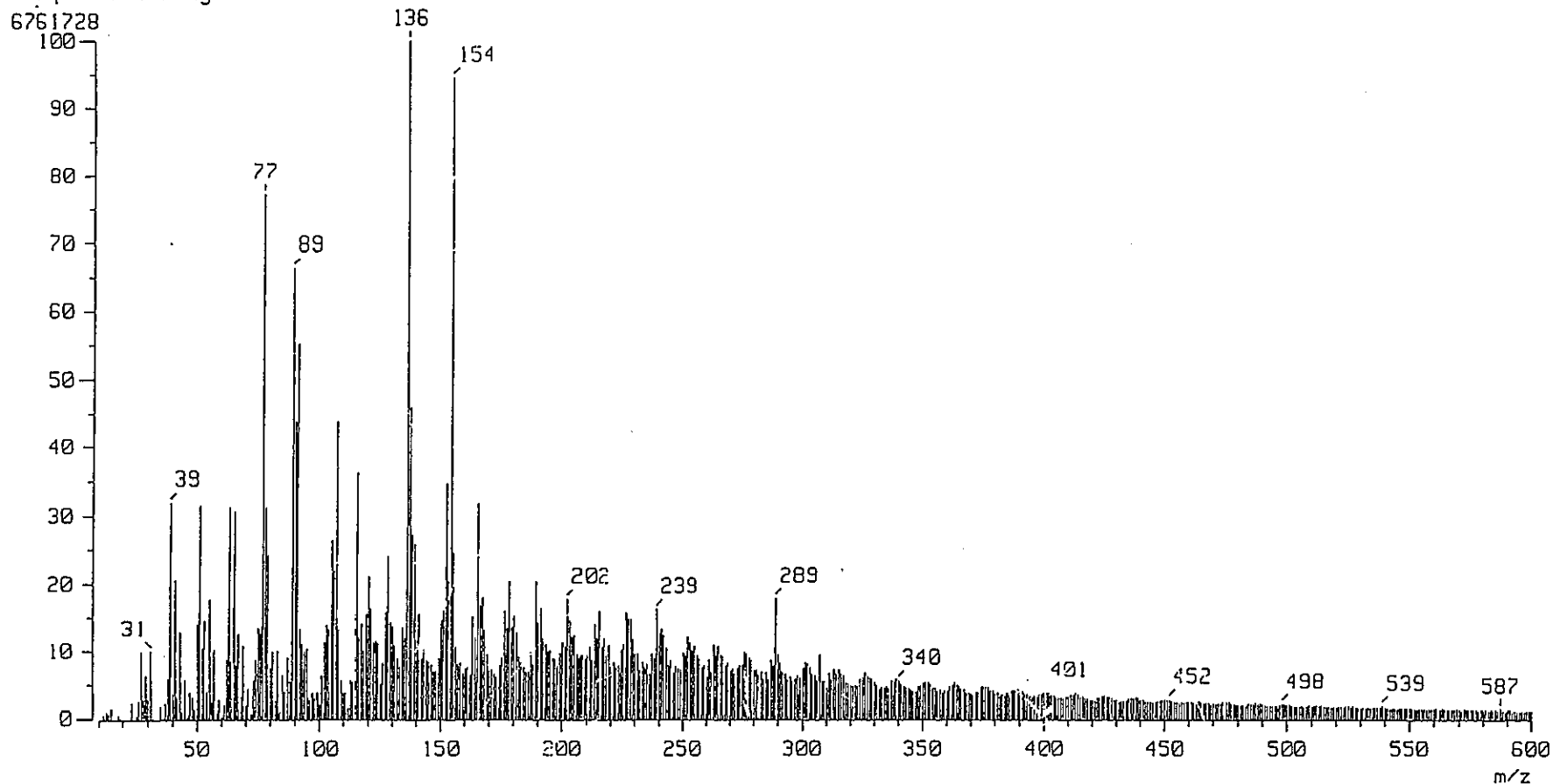


図-21 回収可溶性有機成分 (エテル層中のメチルエステル化物) のFAB-MS
(ポジティブモード) 分析結果

[Mass Spectrum]
Data : ZF09FR2-2 Date : 24-Sep-94 14:09
Sample: Asphalt/ME (x10conc), DI-FB, Note : FR-T400618
Inlet : Direct Ion Mode : FAB--
Spectrum Type : Regular [MF-Linear]
RT : 0.50 min Scan#: (3,11) Temp : 6.4 deg.C
BP : m/z 153.0000 Int. : 18.60
Output m/z range : 10.0000 to 600.0000 Cut Level : 0.00 %

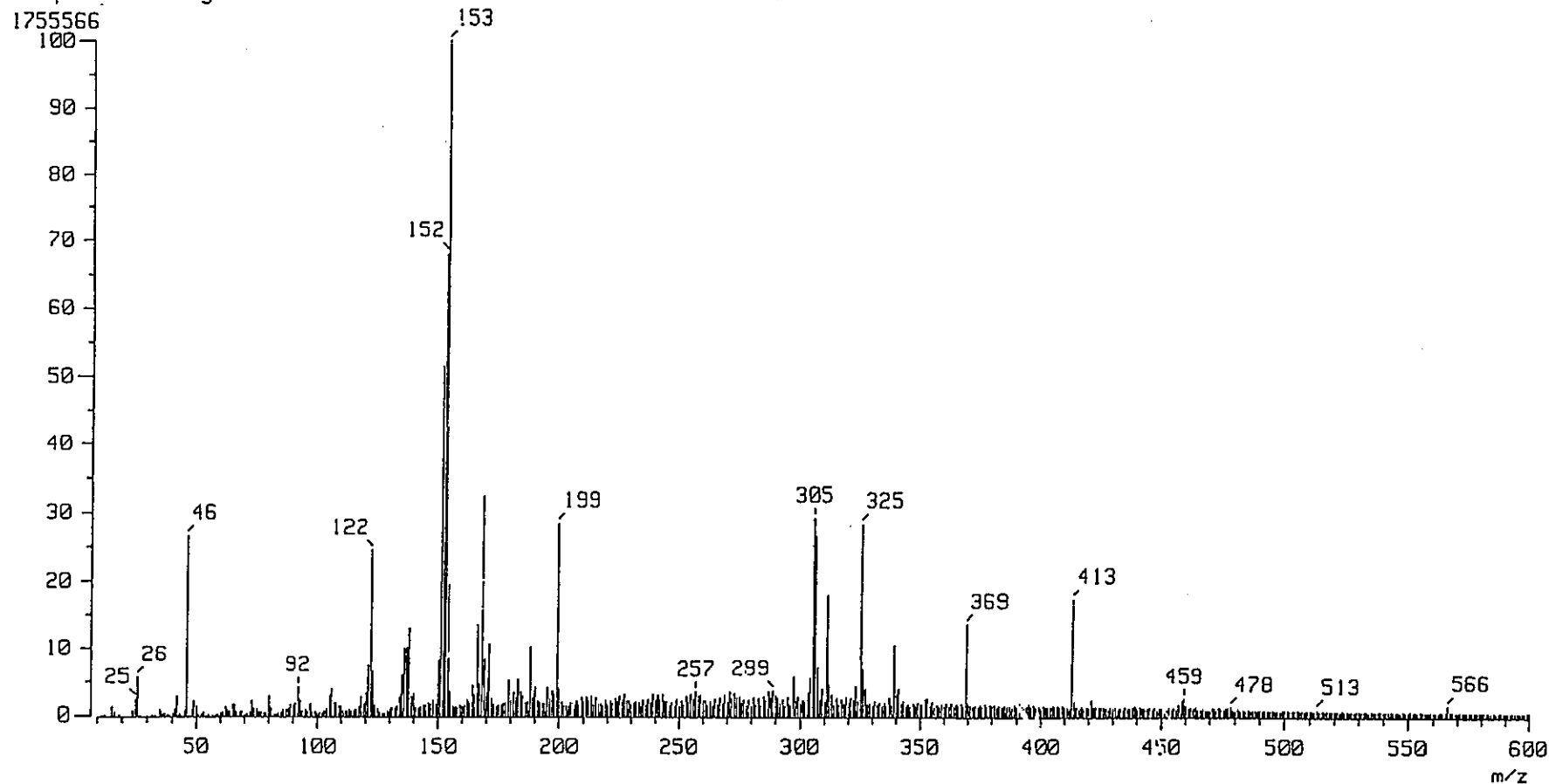
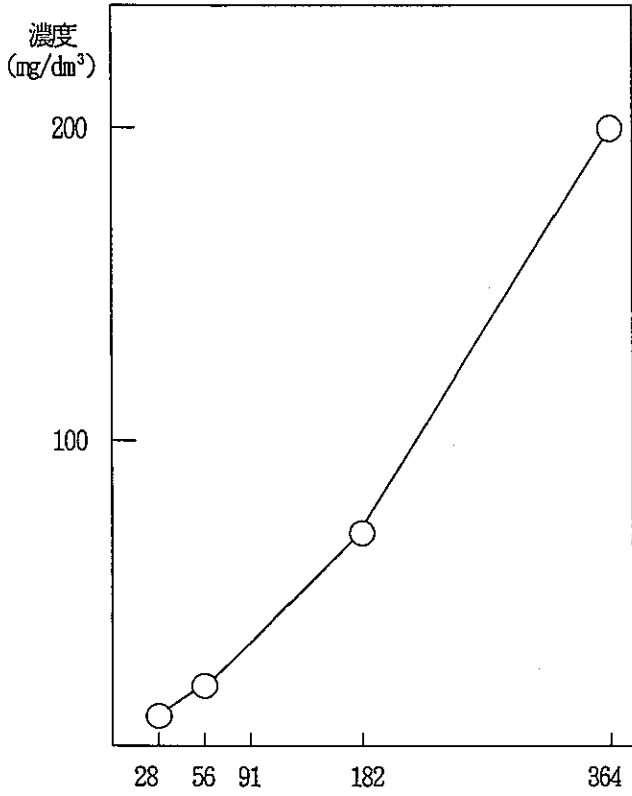
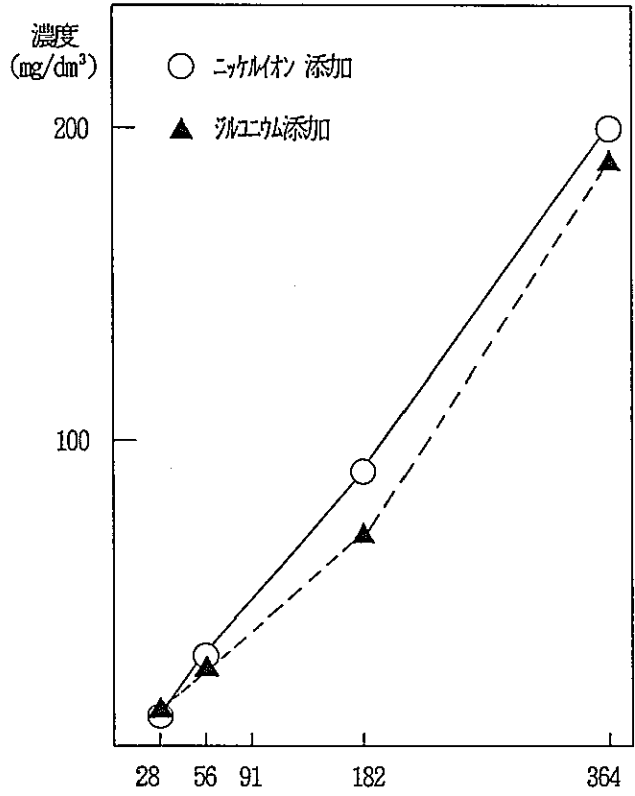


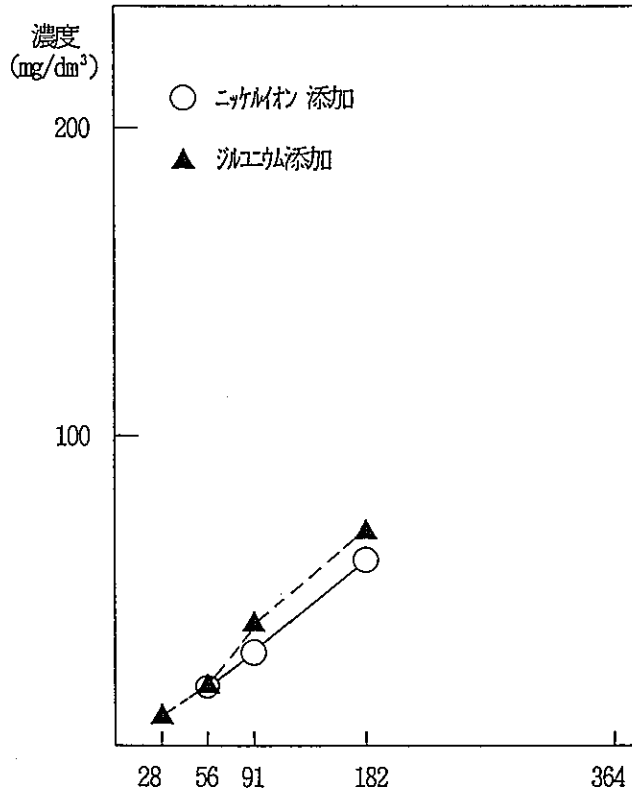
図-22 回収可溶性有機成分 (エーテル層中のメチルエステル化物) のFAB-MS
(ネガティブモード) 分析結果



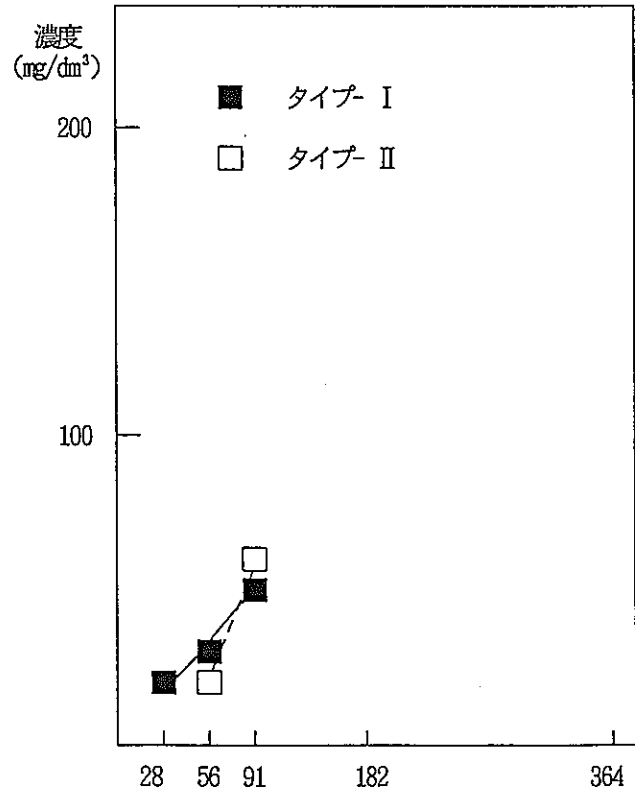
単純系アスファルト浸出試験タイプ I の TOC



単純系アスファルト浸出試験タイプ II の TOC



単純系アスファルト浸出試験タイプ III の TOC



複合系アスファルト浸出試験タイプ I, II の TOC

図-23 単純系及び複合系アスファルト浸出試験における TOC 濃度

[Mass Spectrum]
 Data : ZF09FR1-4 Date : 06-Sep-94 13:07
 Sample: A-15, DI-FB, NBA+ Note : FR-T400618
 Inlet : Direct Ion Mode : FAB+
 Spectrum Type : Regular [MF-Linear]
 RT : 1.42 min Scan# : (16.21) Temp : 6.4 deg.C
 BP : m/z 136.0000 Int. : 200.09
 Output m/z range : 10.0000 to 807.0220 Cut Level : 0.00 %

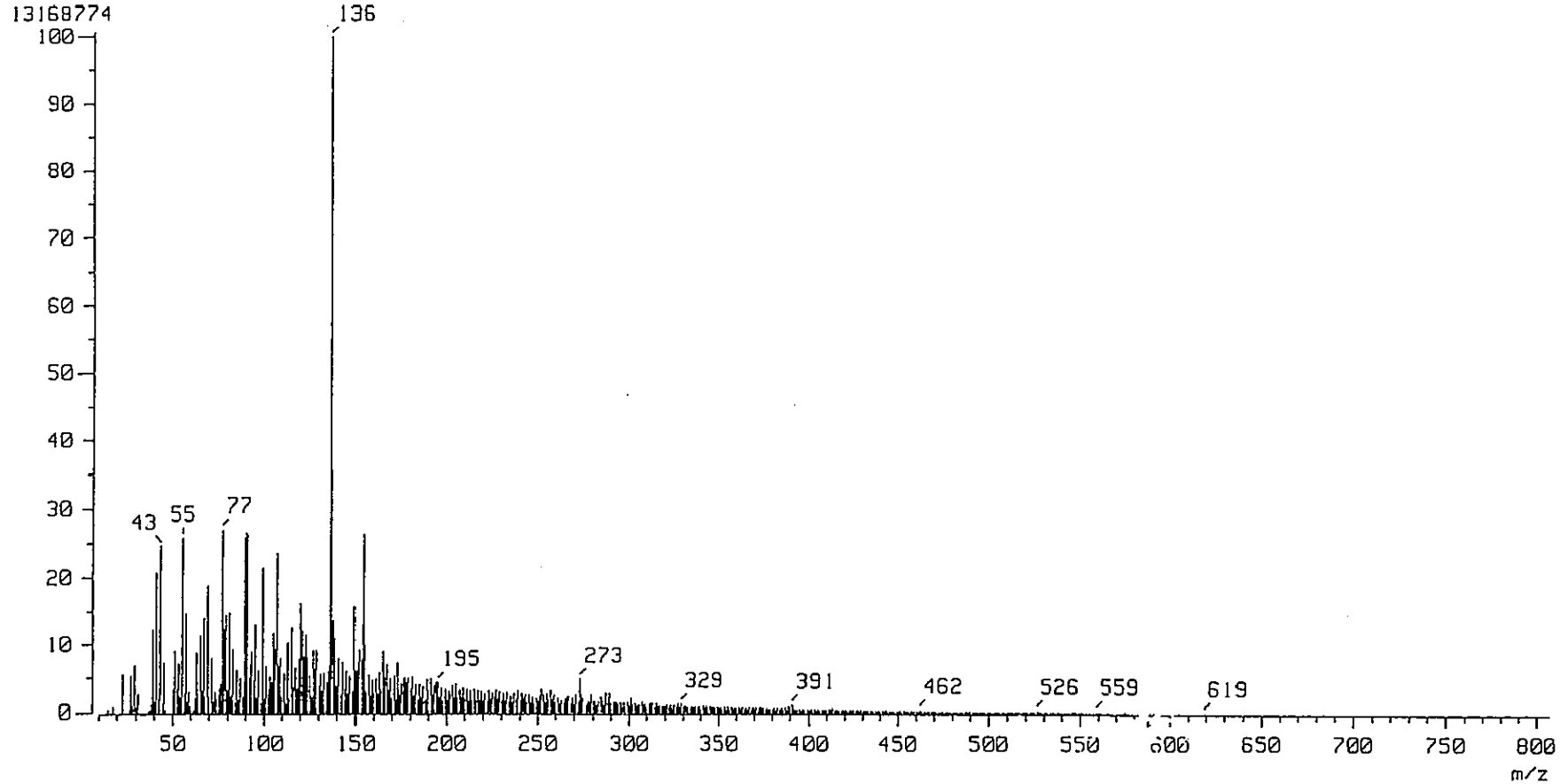
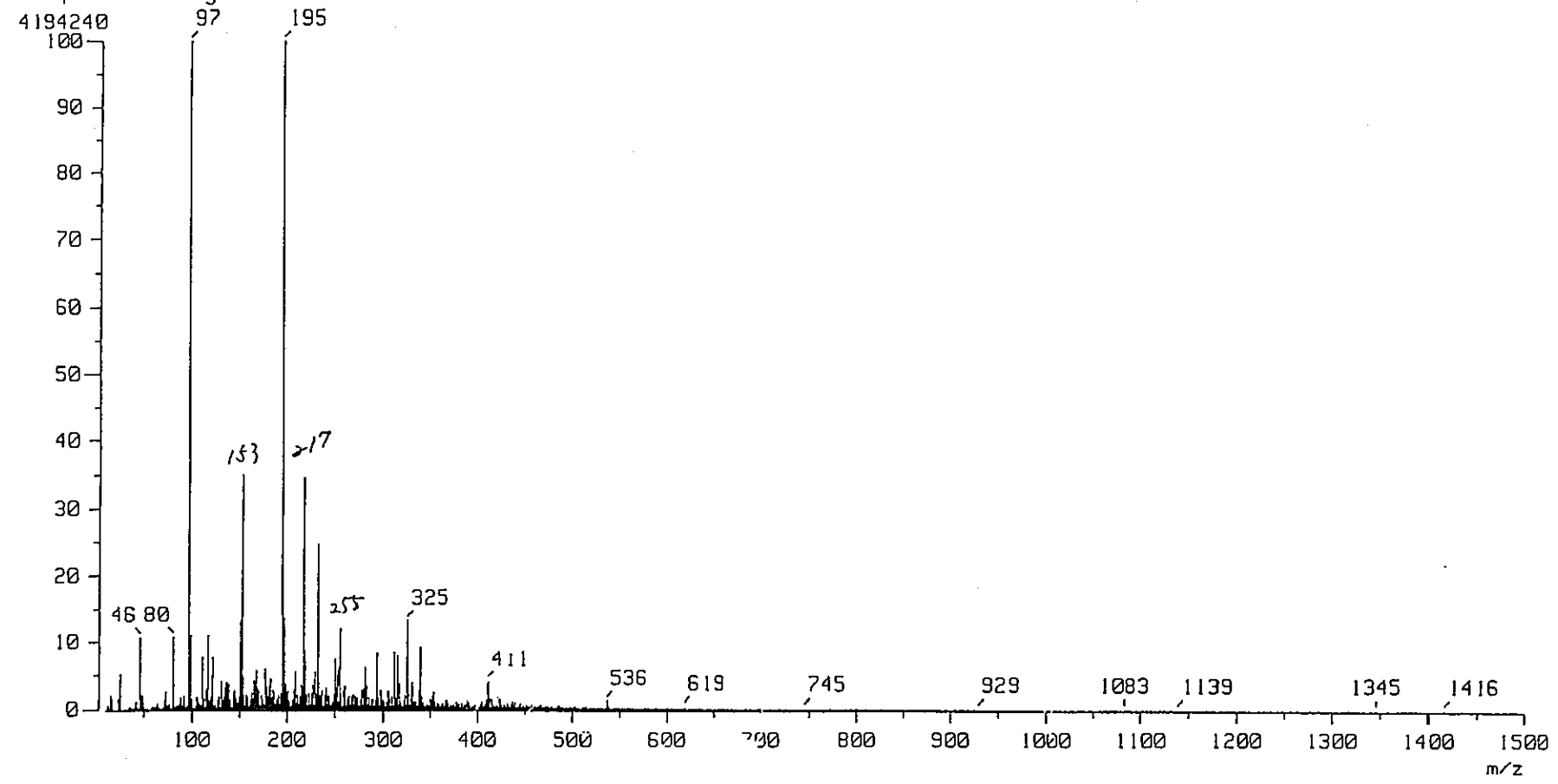


図-24 単純系浸出試験タイプ-I, 浸出日数364dのFAB-MS

(ポジティブモード) 分析結果

[Mass Spectrum]
Data : ZF09FR1-1 Date : 06-Sep-94 11:38
Sample: A-15, DI-FB, NBA- Note : FR-T400618
Inlet : Direct Ion Mode : FAB-
Spectrum Type : Regular [MF-Linear]
RT : 0.67 min Scan# : (7,12) Temp : 6.4 deg.C
BP : m/z 97.0000 Int. : 66.67
Output m/z range : 10.0000 to 1500.0000 Cut Level : 0.00 %



- 46 -

図-25 単純系浸出試験タイプ-I, 浸出日数364dのFAB-MS
(ネガティブモード)分析結果

[Mass Spectrum]
Data : ZF09FR1-5 Date : 06-Sep-94 13:25
Sample: D-9, DI-FB, NBA+ Note : FR-T400616
Inlet : Direct Ion Mode : FAB+
Spectrum Type : Regular [MF-Linear]
RT : 0.92 min Scan# : (9,16) Temp : 6.4 deg.C
BP : m/z 55.0000 Int. : 147.30
Output m/z range : 10.0000 to 904.3260 Cut Level : 0.00 %

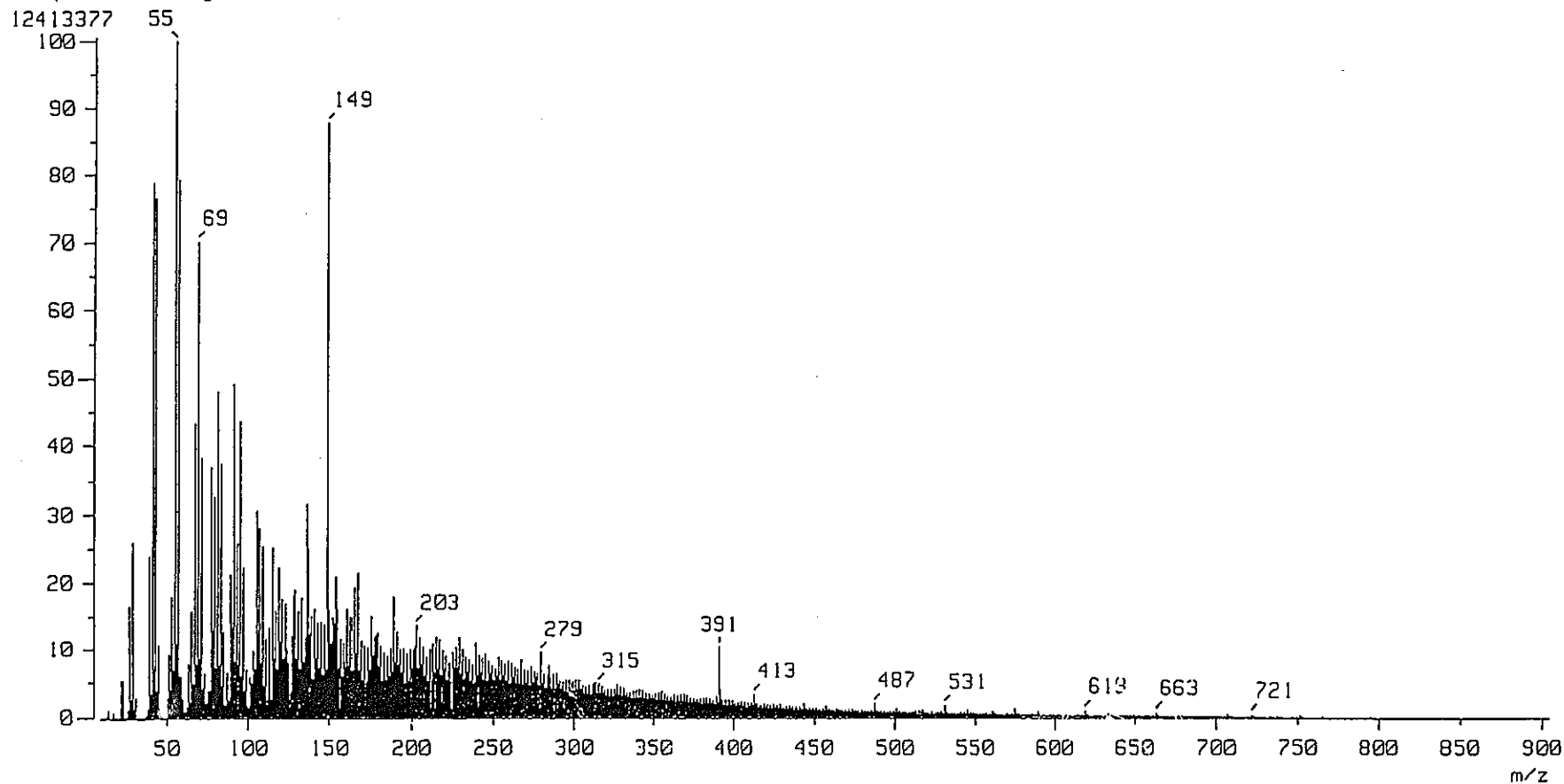


図-26 複合系浸出試験タイプ-I, 浸出日数91dのFAB-MS
(ポジティブモード) 分析結果

[Mass Spectrum]
 Data : ZF09FR1-2 Date : 06-Sep-94 11:57
 Sample: D-9, DI-FB, NBA- Note : FR-T400618
 Inlet : Direct Ion Mode : FAB-
 Spectrum Type : Regular [MF-Linear]
 RT : 0.67 min Scan# : (4,15) Temp : 6.4 deg.C
 BP : m/z 153.0000 Int. : 33.33
 Output m/z range : 10.0000 to 1500.0000 Cut Level : 0.00 %

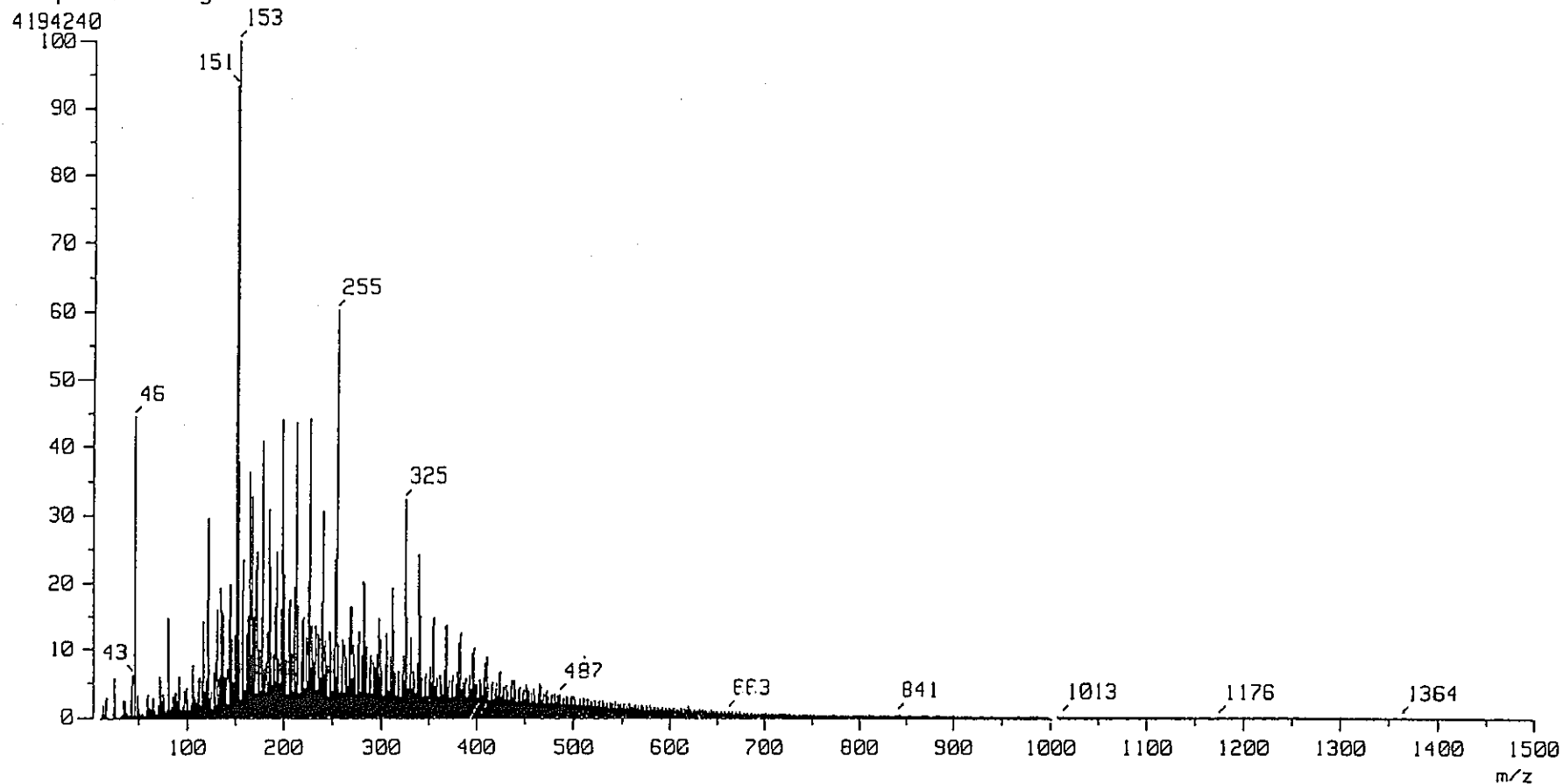


図-27 複合系浸出試験タイプ-I, 浸出日数91dのFAB-MS
 (ネガティブモード) 分析結果

[Mass Spectrum]
 Data : ZF09FR1-2 Date : 06-Sep-94 11:57
 Sample: D-9, DI-FB, NBA-- Note : FR-T400618
 Inlet : Direct Ion Mode : FAB-
 Spectrum Type : Regular [MF-Linear]
 RT : 0.67 min Scan# : (4,15) Temp : 6.4 deg.C
 BP : m/z 153.0000 Int. : 33.33
 Output m/z range : 10.0000 to 600.0000 Cut Level : 0.00 %

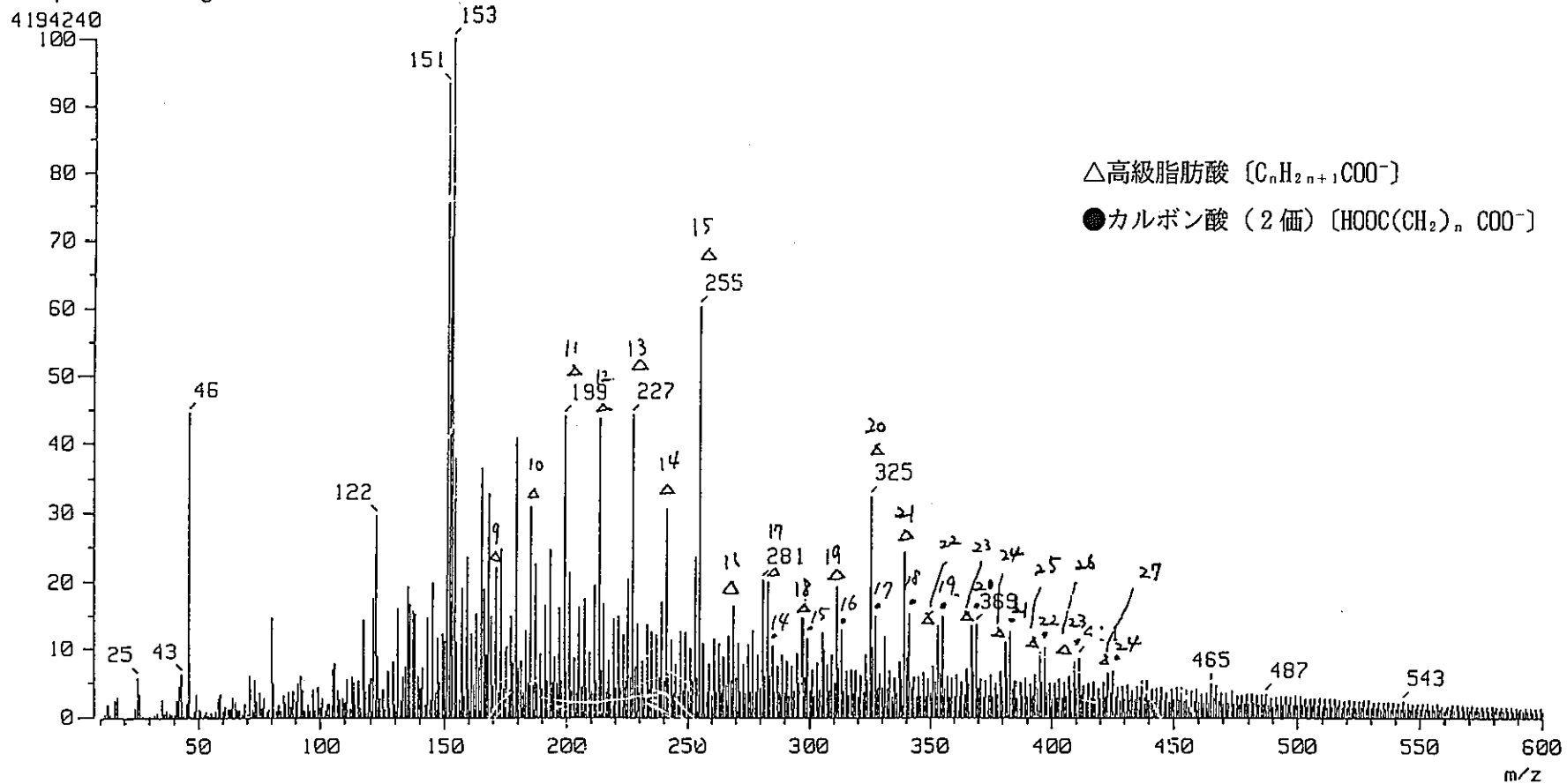
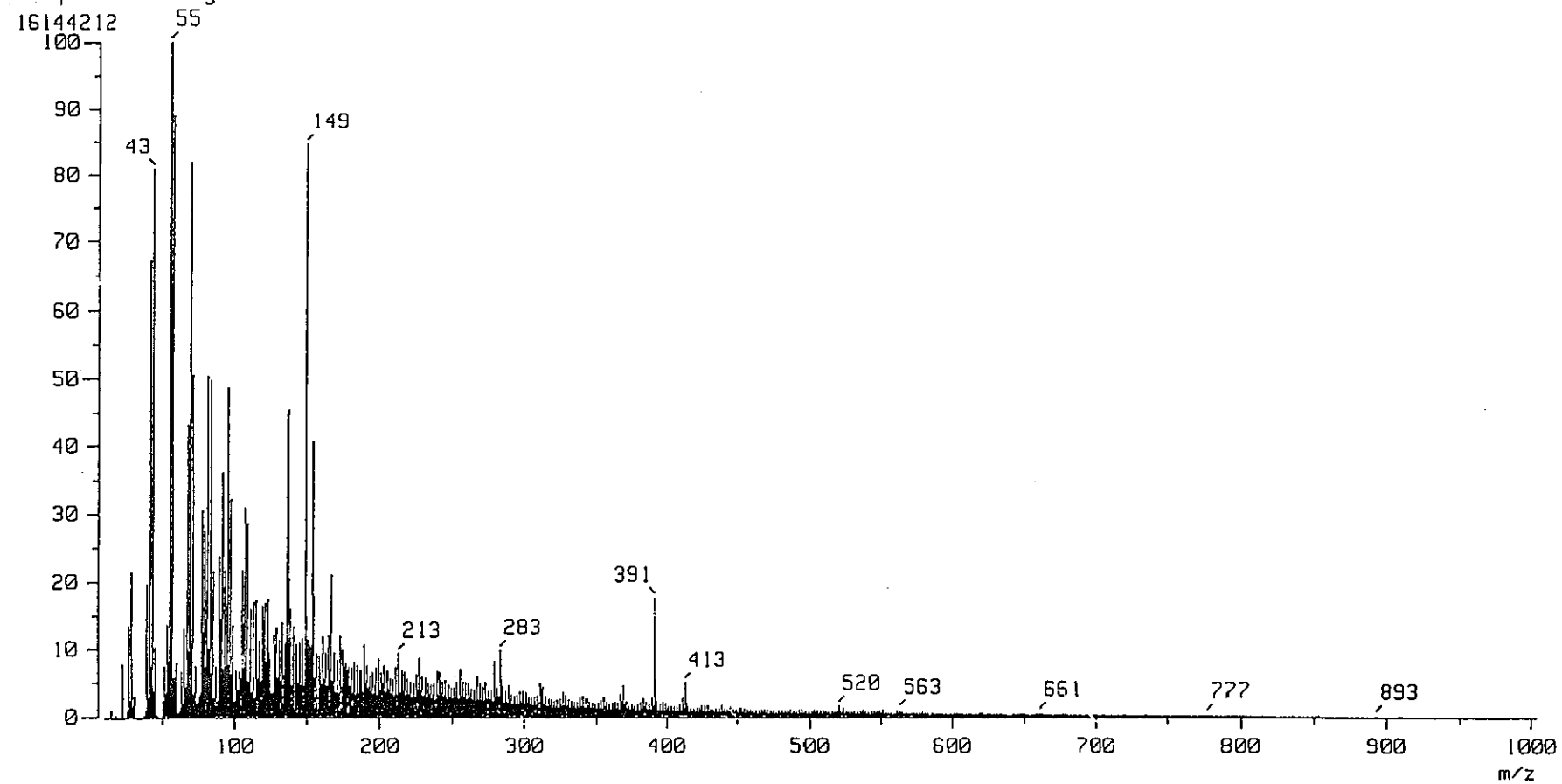


図-28 複合系浸出試験タイプ-I, 浸出日数91dのFAB-MS
 (ポジティブモード) 拡大図

[Mass Spectrum]
Data : ZF09FR1-9 Date : 06-Sep-94 14:03
Sample: D-Na-7 Again, DI-FB, NBA+ Note : FR-T400618
Inlet : Direct Ion Mode : FAB+
Spectrum Type : Regular [MF-Linear]
RT : 0.75 min Scan# : (8,13) Temp : 0.0 deg.C
BP : m/z 55.0000 Int. : 256.52
Output m/z range : 10.0000 to 1003.3300 Cut Level : 0.00 %



- 50 -

図-29 複合系浸出試験タイプ-II, 浸出日数91dのFAB-MS
(ポジティブモード) 分析結果

[Mass Spectrum]
 Data : ZF09FR1-3 Date : 06-Sep-94 12:32
 Sample: D-Na-7, DI-FB, NBA- Note : FR-T400618
 Inlet : Direct Ion Mode : FAB-
 Spectrum Type : Regular [MF-Linear]
 RT : 0.67 min Scan# : (2,16) Temp : 6.4 deg.C
 BP : m/z 151.0000 Int. : 26.67
 Output m/z range : 12.6124 to 1003.9900 Cut Level : 0.00 %

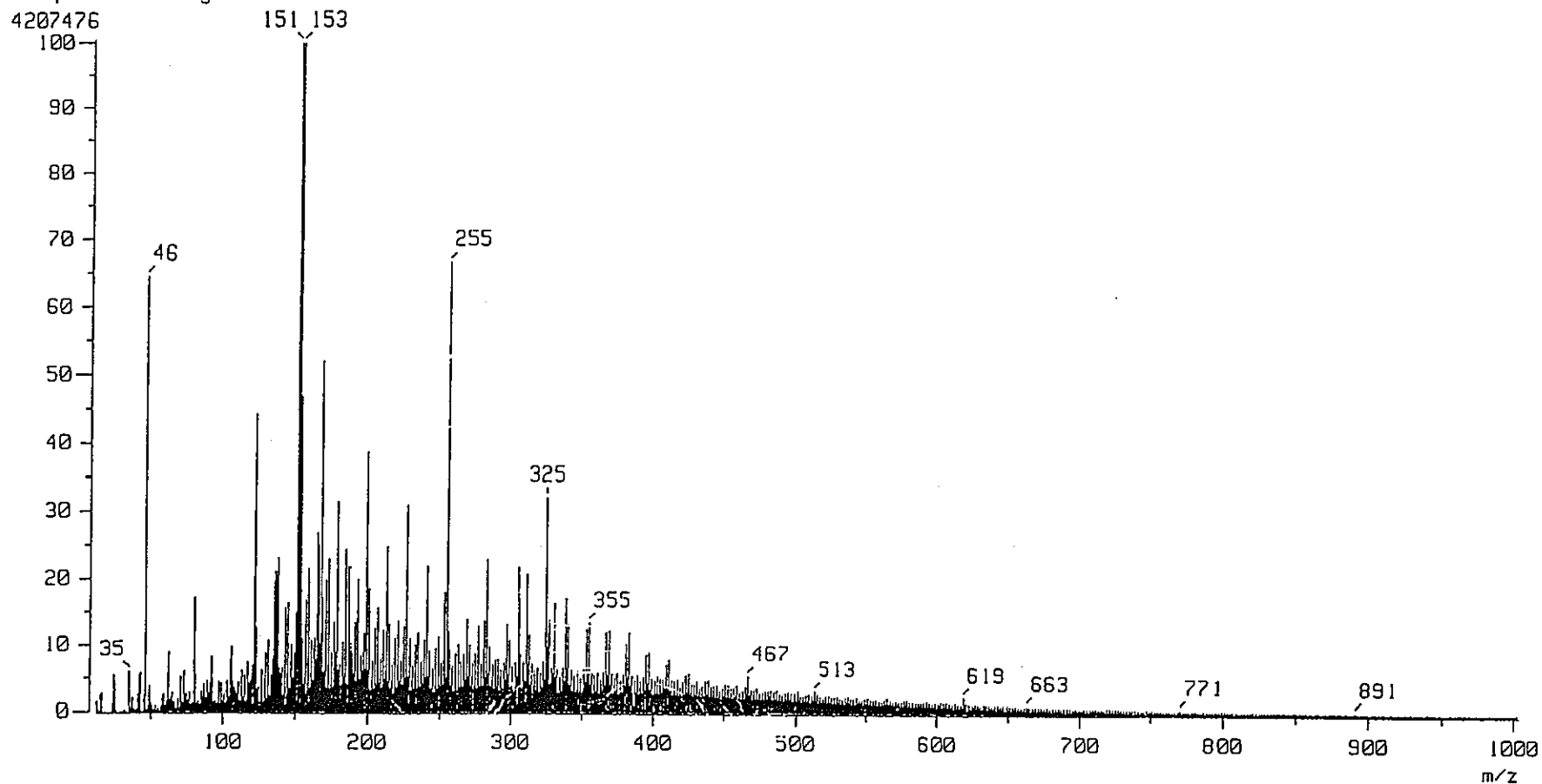


図-30 複合系浸出試験タイプ-II, 浸出日数91dのFAB-MS
 (ネガティブモード) 分析結果

[Mass Spectrum]
 Data : ZF09FR1-3 Date : 06-Sep-94 12:02
 Sample: D-Na-7, DI-FB, NBA- Note : FR-T400618
 Inlet : Direct Ion Mode : FAB-
 Spectrum Type : Regular [MF-Linear]
 RT : 0.67 min Scan# : (2,16) Temp : 6.4 deg.C
 BP : m/z 151.0000 Int. : 26.67
 Output m/z range : 10.0000 to 600.0000 Cut Level : 0.00 %

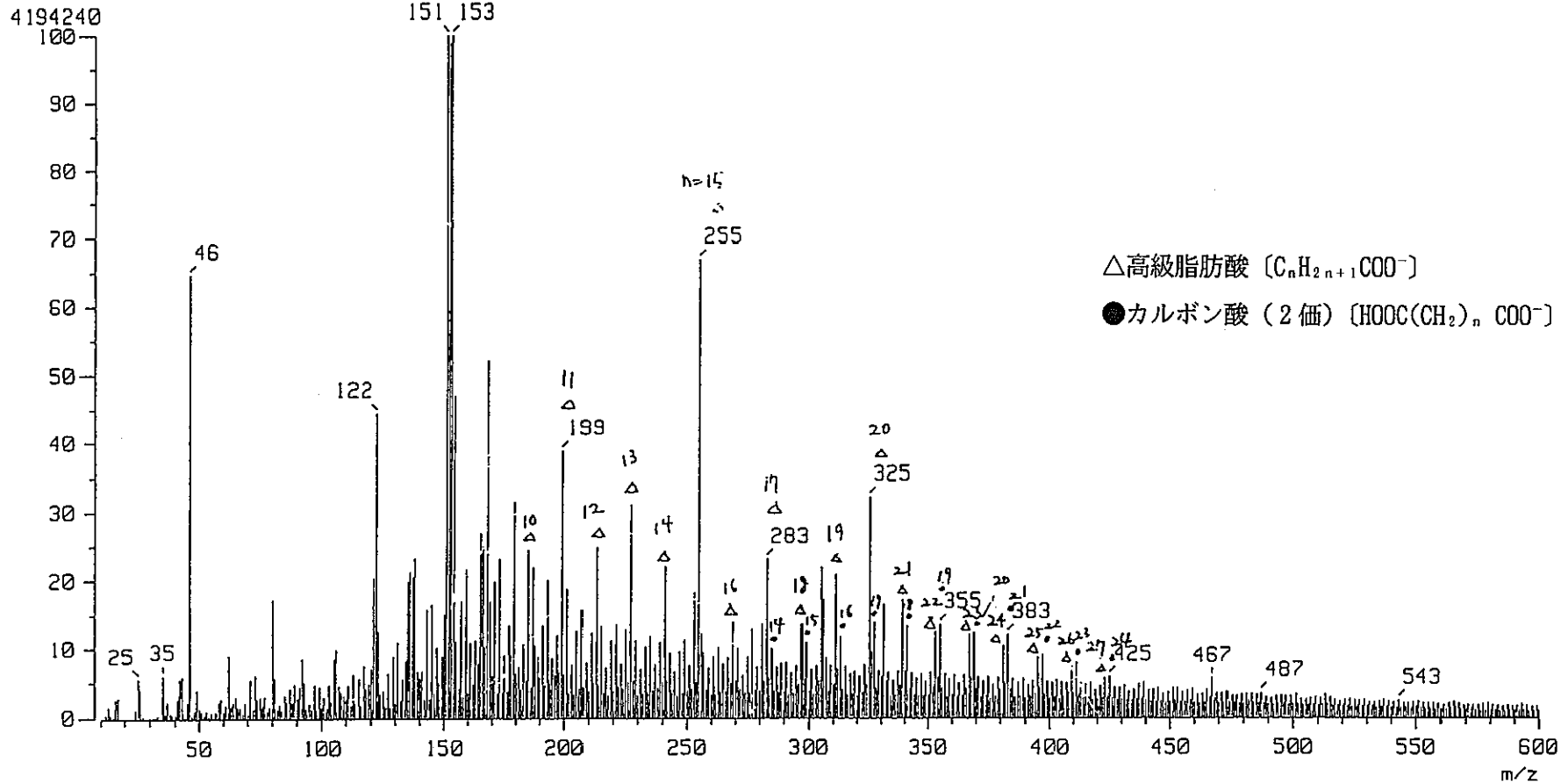


図-31 複合系浸出試験タイプⅡ, 浸出日数91dのFAB-MS
 ネガ
 (ポジティブモード) 拡大図

MASS SPECTRUM Data File: GD09FR 19-SEP-94 18:29
Sample: A-15/CHCl3 CI-C4H10 FR-T400610
RT 2'30" CI (Pos.) GC 1.4c BP: m/z 147.0000 Int. 9.0677 Lv 0.00
Scan# (2 to 100)

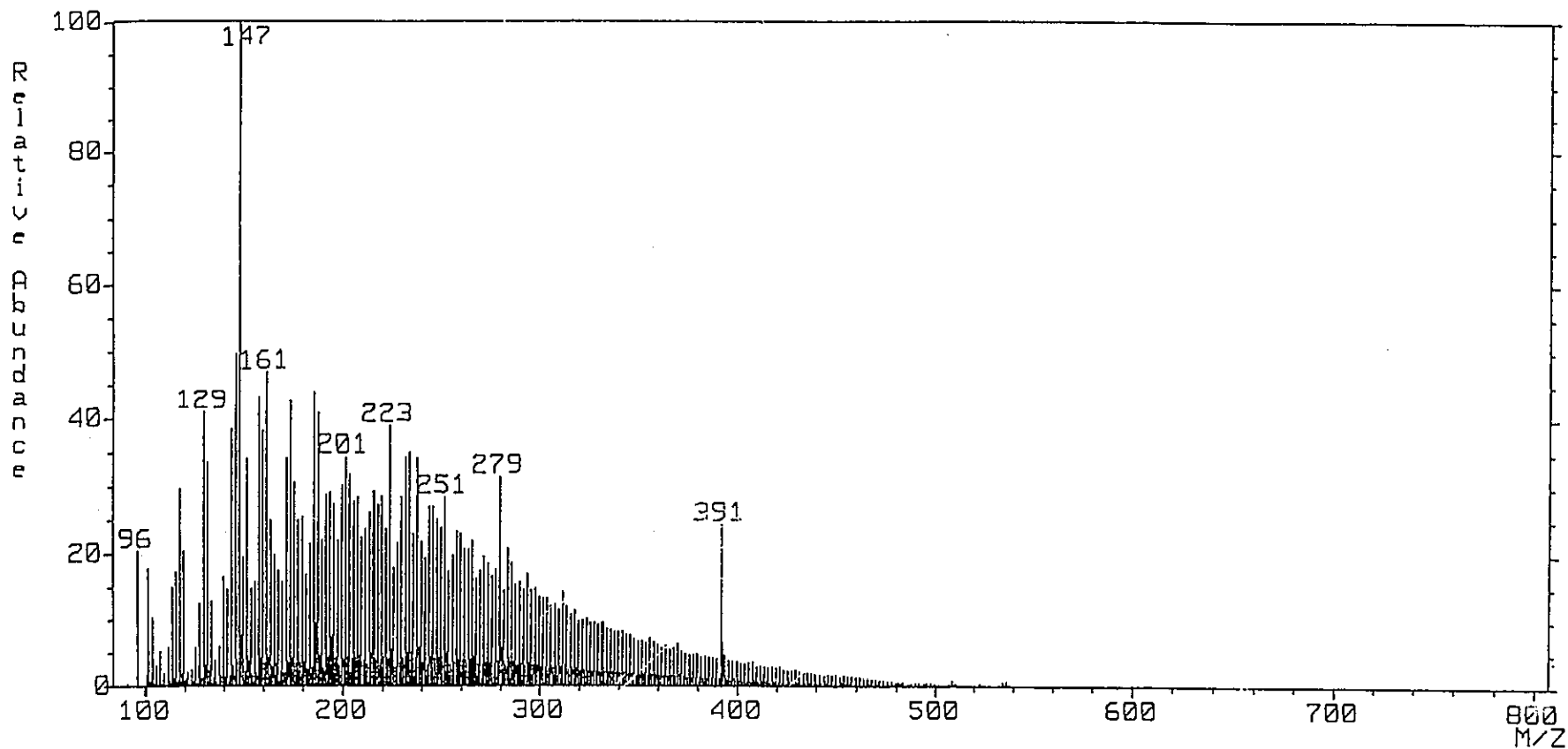


図-32 単純系浸出試験タイプ-I, 浸出日数364dのDI-MS
分析結果

MASS SPECTRUM Data File: OD09FR 19-SEP-94 19:09
Sample: D-9/CHCl3 CI-C4H10 FR-T400618
RT 3'00" CI (Pos.) GC 1.4c BP: m/z 207.0000 Int. 9.3195 Lv 0.00
Scan# (2 to 120)

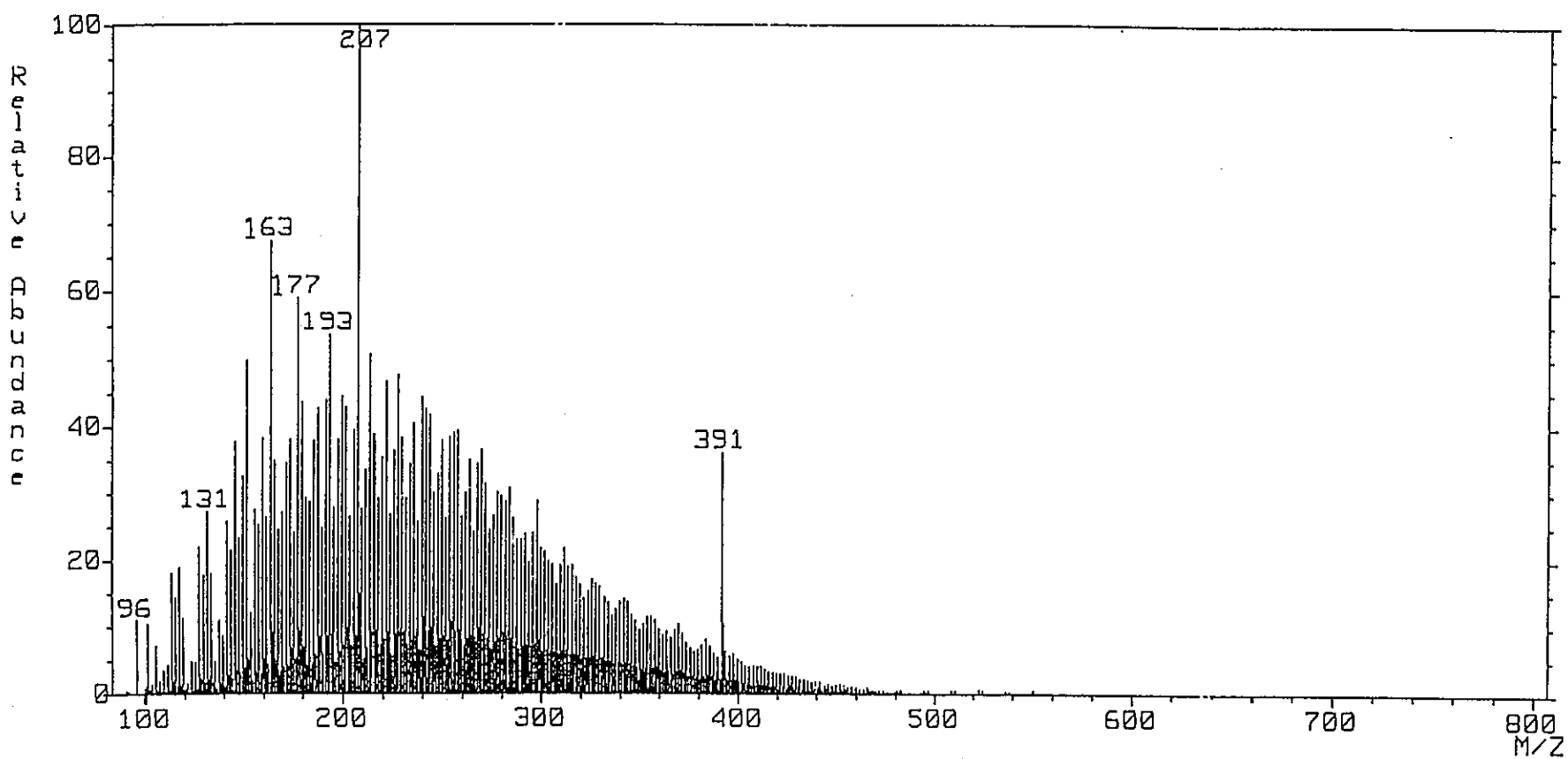


図-33 複合系浸出試験タイプ-I, 浸出日数91dのDI-MS
分析結果

MASS SPECTRUM Data File: OD09FR 19-SEP-94 19:45
Sample: D-Na-7/CHC13 CI-C4H10 FR-T400618
RT 3'00" CI (Pos.) GC 1.4c BP: m/z 151.0000 Int. 12.3847 Lv 0.00
Scan# (2 to 120)

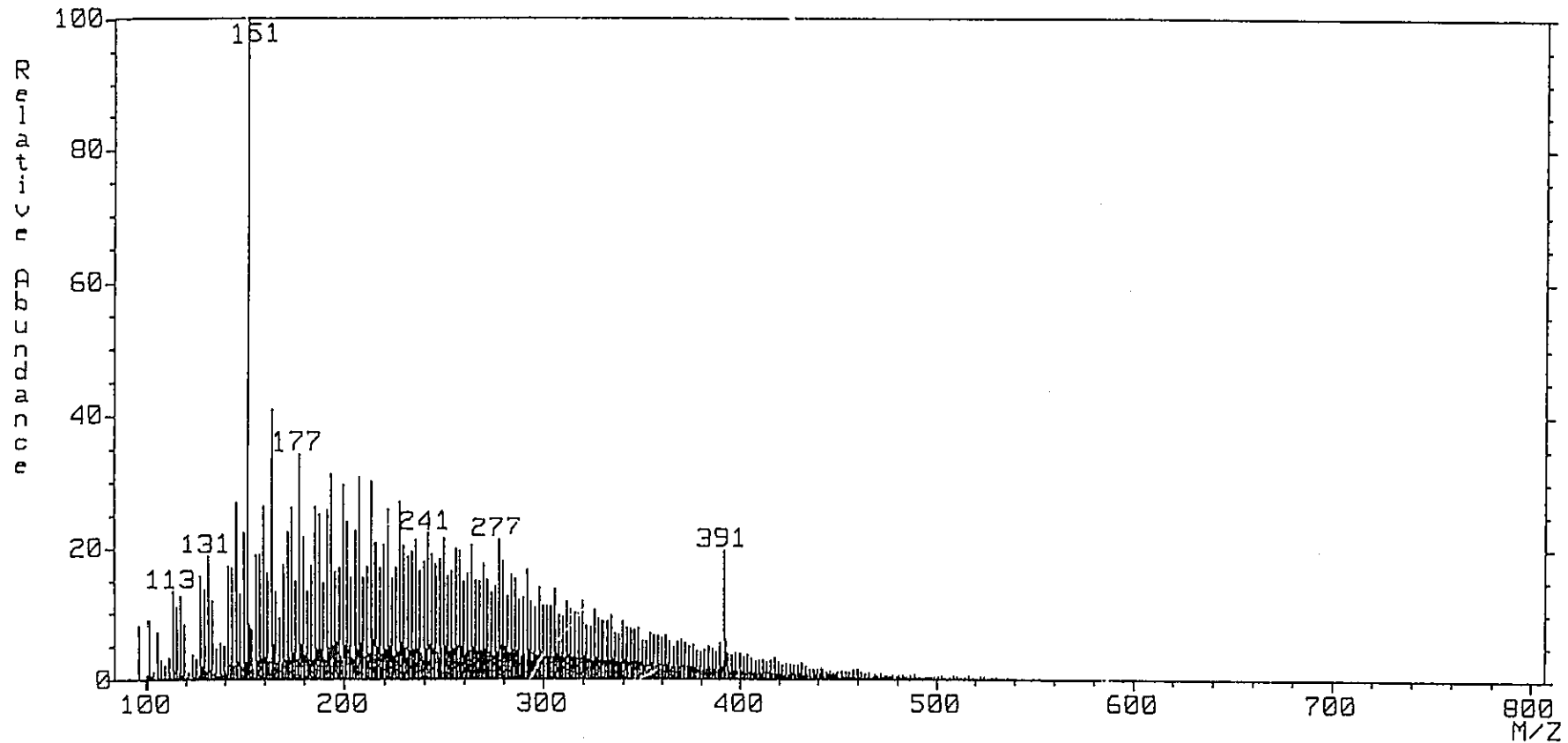
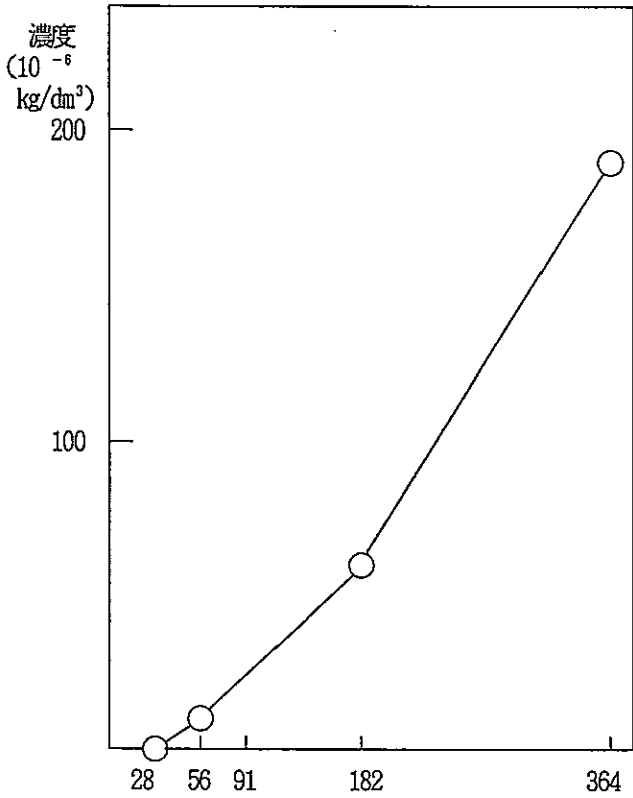
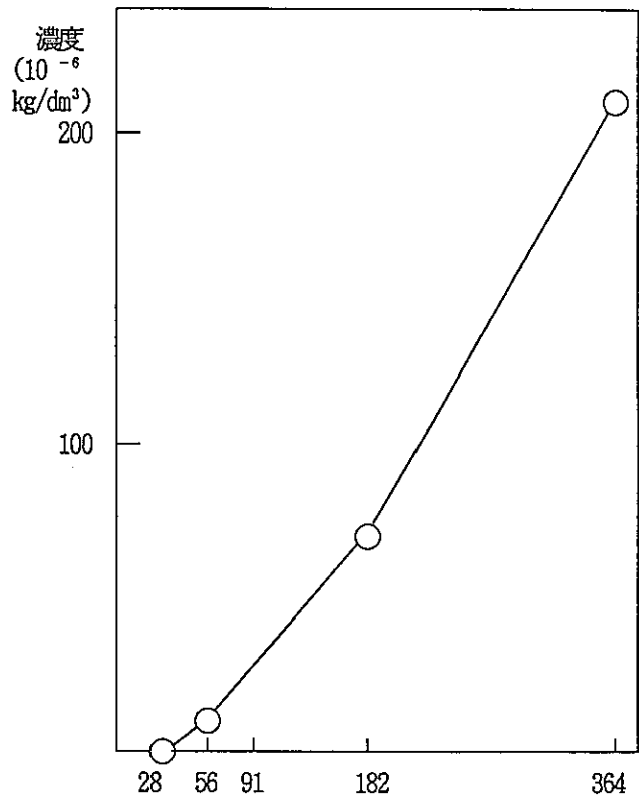


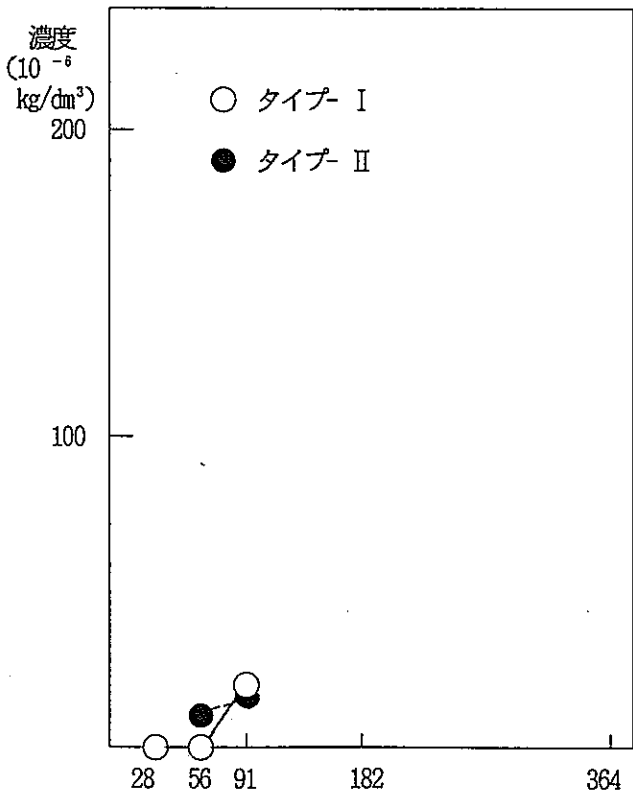
図-34 複合系浸出試験タイプ-II, 浸出日数91dのDI-MS
分析結果



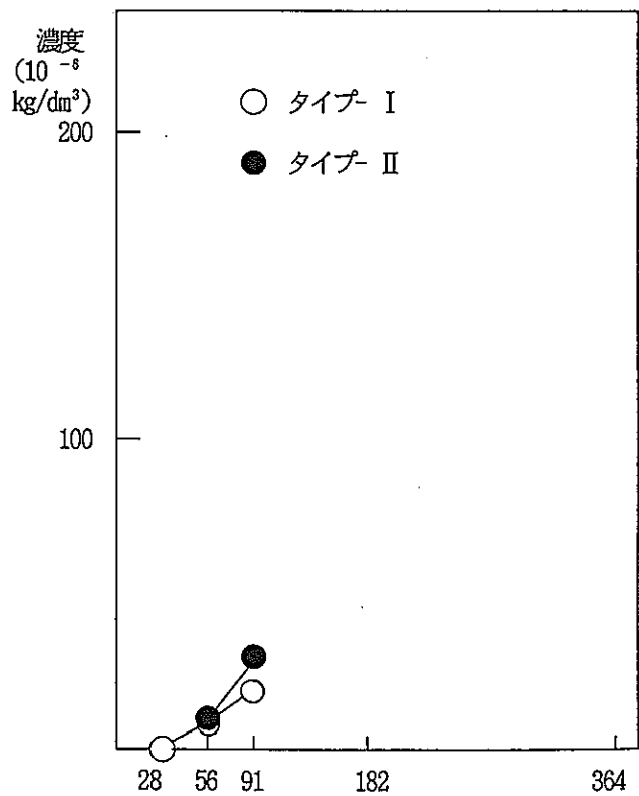
単純系アスファルト浸出試験タイプ I のキ酸濃度



単純系アスファルト浸出試験タイプ I の酢酸濃度



複合系アスファルト浸出試験タイプ I, II のキ酸濃度



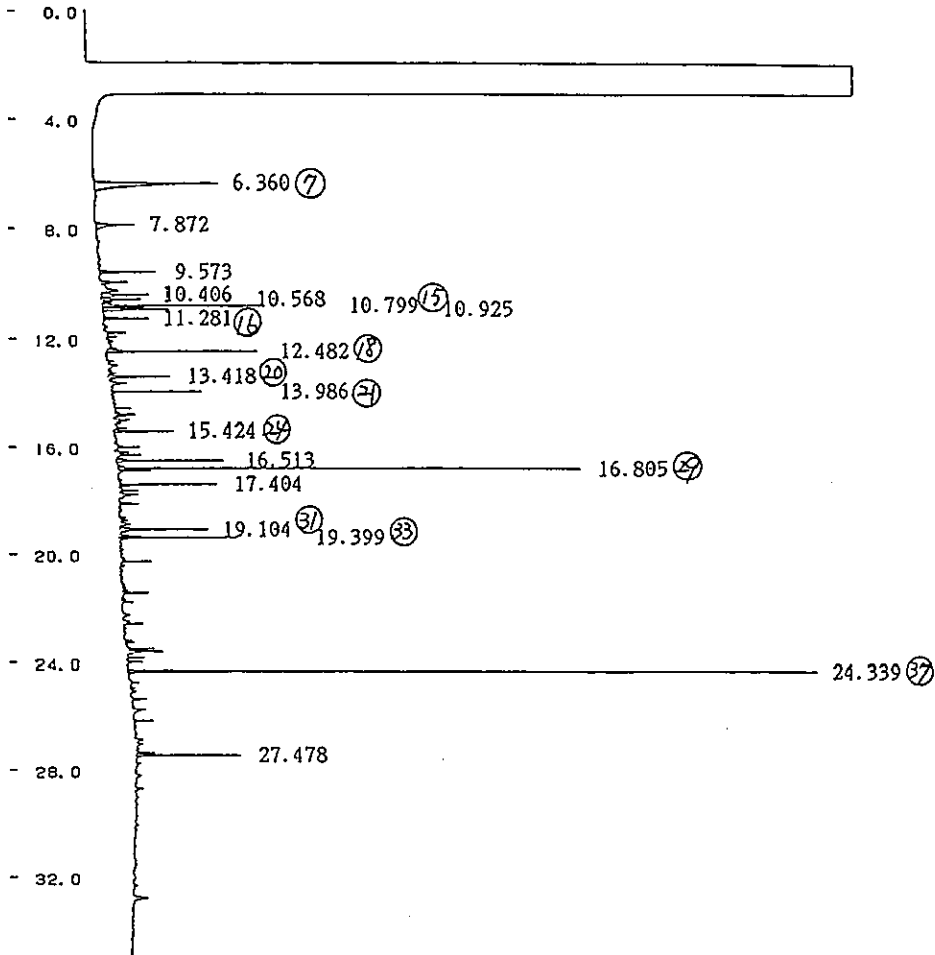
複合系アスファルト浸出試験タイプ I, II の酢酸濃度

図-35 単純系及び複合系アスファルト浸出試験におけるキ酸 酢酸濃度

PNC TN8410 95-202

試料 A-3/ME
 装置 島津GC-17A
 カラム DB-5 0.25mm*30m
 温度 100C-->300C(10min.)(8C/min.)

CHROMATOPAC C-R7A CH=1 REPORT No.=2 ファイル=P:@CHRM1.C02 94/09/02 10:05:08



** 定量計算結果 **

CH	PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME *
1	1	6.36	73428	10215		1	90.8203	(7)
	2	7.872	15598	3207		2	19.293	
	3	9.573	14318	4649		3	17.7096	
	8	10.406	15736	3992	V	4	19.4628	
	9	10.568	12275	3260	V	5	15.1824	
	11	10.799	41030	13255	V	6	50.7487	(15)
	12	10.925	21194	5418	V	7	26.2145	
	13	11.281	10861	3845		8	13.434	(16)
	20	12.482	33159	12590	V	9	41.0129	(18)
	26	13.418	16625	5070	V	10	20.5629	(20)
	30	13.986	16202	7322		11	20.0397	(21)
	41	15.424	11742	4928	V	12	14.5228	(22)
	46	16.513	20129	8916	V	13	24.8968	(23)
	48	16.805	75602	38568	V	14	93.5087	(23)
	51	17.404	18103	8099	V	15	22.3907	
	61	19.104	24051	7272	V	16	29.7477	(27)
	64	19.399	20123	9745	V	17	24.8893	(28)
	89	24.339	128254	57551		18	158.6324	(29)
	102	27.478	24934	8699	V	19	30.8402	(29)
TOTAL			593366	216599			733.9091	

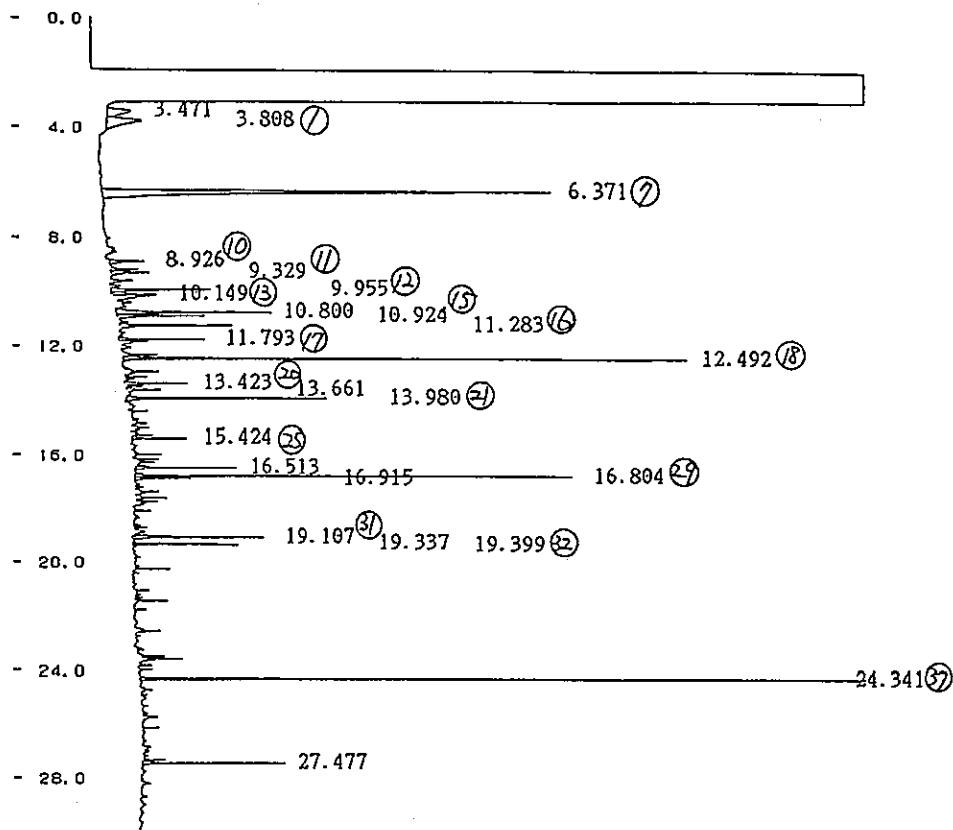
*NAMEはGCピーク
 の各ピークを示す。

図-36 単純系浸出試験タイプ-I, 浸出日数28dのGC分析結果

PNC TN8410 95-202

試料 A-6/ME
 装置 島津GC-17A
 カラム DB-5 0.25mm*30m
 温度 100C→300C(10min.) (8C/min.)

CHROMATOPAC C-R7A CH=1 REPORT No.=3 ノート=P:CHRM1.C03 94/09/02 10:48:24



** 定量計算結果 **

CH	PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME *
1	1	3.471	26399	2120		1	37.9675	
	2	3.808	42704	3035	V	2	61.4174	①
	3	6.371	272716	37215		3	392.2271	②
	6	8.926	12753	2968		4	18.3414	③
	8	9.329	13740	3181	V	5	19.7617	④
	11	9.955	30818	8385	V	6	44.3236	⑤
	12	10.149	16763	3775	V	7	24.1094	⑥
	17	10.8	49532	13020		8	71.2376	⑦
	18	10.924	26000	7365	V	9	37.3942	⑧
	21	11.283	27069	9402	V	10	38.932	⑨
	24	11.793	22598	7236		11	32.5011	⑩
	31	12.492	118783	46616		12	170.837	⑪
	39	13.423	20253	5225	V	13	29.1283	⑫
	41	13.661	10123	2891		14	14.559	⑬
	43	13.98	44474	16764	V	15	63.9638	⑭
	57	15.424	10996	4517	V	16	15.8149	⑮
	68	16.513	19704	8479	V	17	28.3383	⑯
	70	16.804	73303	36167	V	18	105.4267	⑰
	71	16.915	13252	4708		19	19.0591	⑱
	89	19.107	26967	10956	V	20	38.7845	⑲
	91	19.337	16861	7099	V	21	24.25	⑳
	92	19.399	18040	8876	V	22	25.9451	㉑
	117	24.341	181378	80032		23	260.8632	㉒
	132	27.477	34991	11936	V	24	50.3255	㉓
TOTAL			1130216	341965			1625.5074	

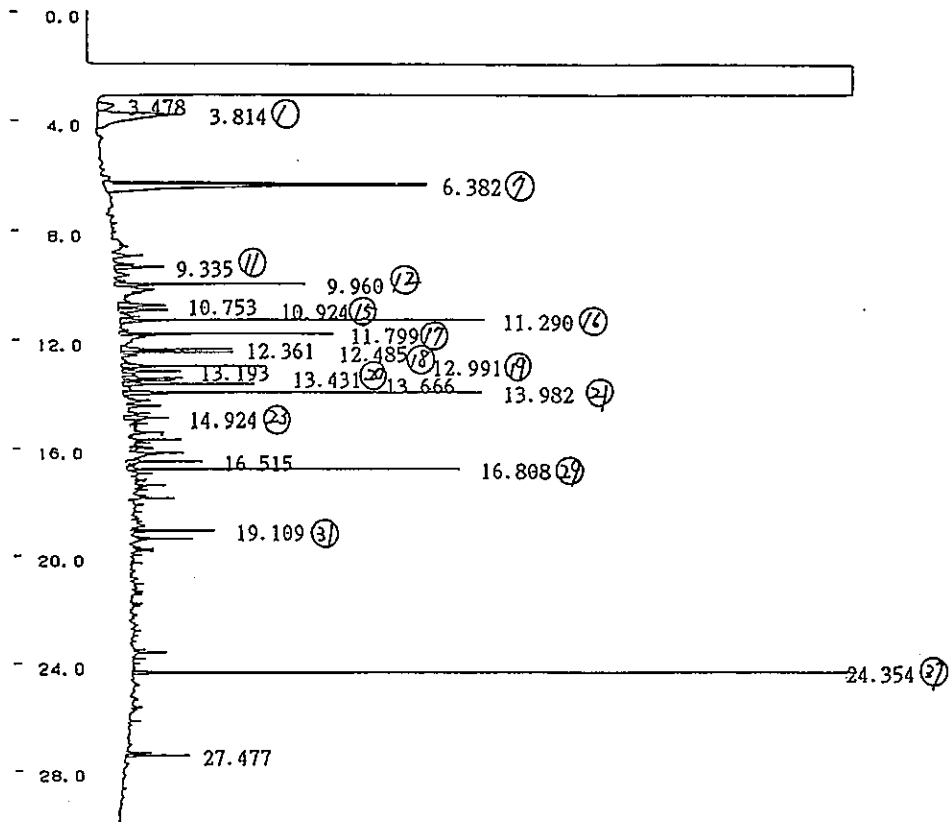
*NAMEはGCピーク
 の各ピークを示す。

図-37 単純系浸出試験タイプ-I, 浸出日数56dのGC分析結果

PNC TN8410 95-202

試料 A-12/ME
 装置 島津GC-17A
 カラム DB-5 0.25mm*30m
 温度 100C→300C(10min.)(8C/min.)

CHROMATOPAC C-R7A CH=1 REPORT No.=4 707=P:CHRMI.C04 94/09/02 11:31:58



** 定量計算結果 **

CH	PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME *
1	1	3.478	38130	2905		1	47.4784	
	2	3.814	225891	13453	V	2	281.2742	①
	5	6.382	433125	54238	V	3	539.3168	②
	23	9.335	40701	8389	V	4	50.6801	③
	26	9.96	118471	32021	V	5	147.5165	④
	34	10.753	48808	7916	V	6	60.7746	⑤
	35	10.924	41228	8252	V	7	51.3361	⑥
	38	11.29	191377	61304	V	8	238.2974	⑦
	40	11.799	107828	36034	V	9	134.2649	⑧
	46	12.361	73998	18796	V	10	92.1406	⑨
	47	12.485	51129	18852	V	11	63.6642	⑩
	51	12.991	71263	24311	V	12	88.7344	⑪
	53	13.193	30924	9953	V	13	38.5052	⑫
	56	13.431	35724	10103	V	14	44.4824	⑬
	58	13.666	63257	22206	V	15	78.7655	⑭
	61	13.982	165168	60213	V	16	205.6627	⑮
	70	14.924	41348	7418	V	17	51.4855	⑯
	90	16.515	33659	12627	V	18	41.9115	⑰
	92	16.808	121068	56073	V	19	150.7507	⑱
	122	19.109	36583	14014	V	20	45.5525	⑲
	179	24.354	629791	266127	V	20	784.1997	⑳
	197	27.477	32502	10740	V	20	40.4703	㉑
TOTAL			2631971	755942			3277.2626	

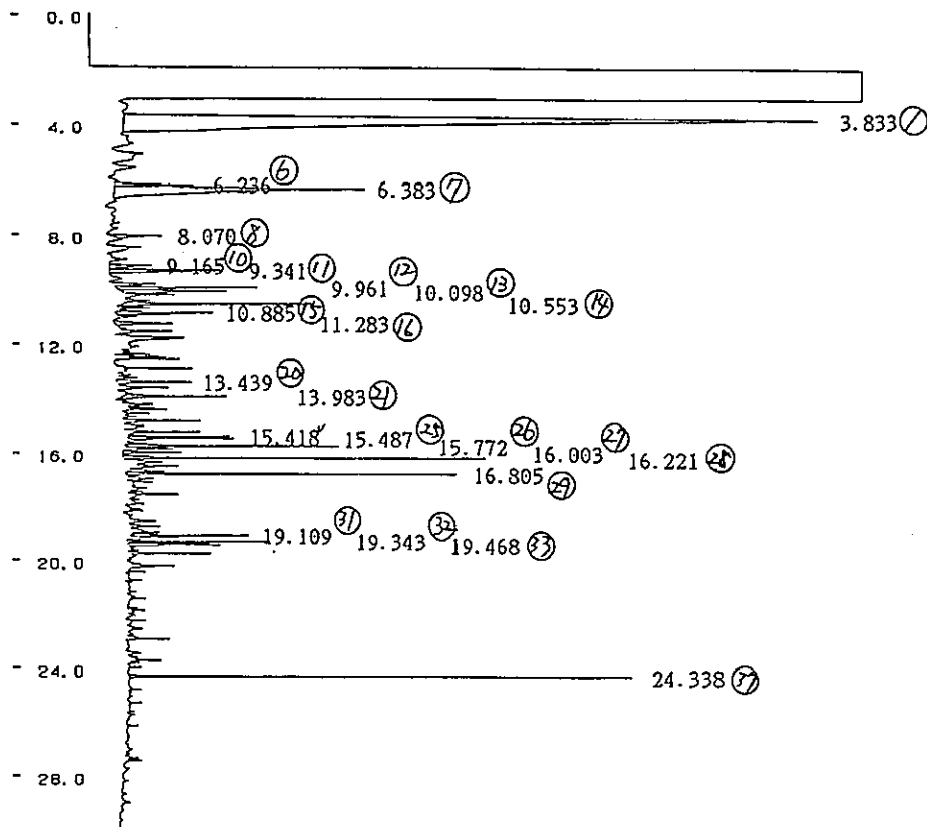
*NAMEはGCピーク
 の各ピークを示す。

図-38 単純系浸出試験タイプ-I, 浸出日数182dのGC分析結果

PNC TN8410 95-202

試料 A-13/ME
 装置 島津GC-17A
 カラム DB-5 0.25mm*30m
 温度 100C-->300C(10min.) (8C/min.)

CHROMATOPAC C-R7A CH=1 REPORT No.=5 707=P:CHRM1.C05 94/09/02 12:15:32



**** 定量計算結果 ****

CH	PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME ※
I	1	3.833	1997003	114937		1	4274.4067	①
	2	6.236	71822	13207		2	153.729	②
	3	6.383	416147	41914	V	3	890.7249	③
	4	8.07	37335	8500		4	79.9116	④
	6	9.165	35419	7063		5	75.8103	⑤
	7	9.341	91879	18814	V	6	196.6586	⑥
	9	9.961	96841	23359	V	7	207.2787	⑦
	10	10.098	67883	17406	V	8	145.2981	⑧
	13	10.553	112829	31479		9	241.5013	⑨
	16	10.885	64344	16179	V	10	137.7224	⑩
	19	11.283	42998	9505		11	92.0334	⑪
	31	13.439	52006	12383		12	111.314	⑫
	34	13.983	60408	17309		13	129.2973	⑬
	45	15.418	42290	17019		14	90.5184	⑭
	46	15.487	41138	17903	V	15	88.0526	⑮
	50	15.772	82609	35775	V	16	176.8168	⑯
	53	16.003	35281	9942	V	17	75.5165	⑰
	54	16.221	150876	60214		18	322.937	⑱
	62	16.805	116826	55031	V	19	250.0554	⑲
	78	19.109	45422	19604	V	20	97.2209	⑳
	81	19.343	57836	23955		21	123.7919	㉑
	83	19.468	39320	15379	V	22	84.1605	㉒
	105	24.338	189106	83491		23	404.7637	㉓
TOTAL			3947615	670367			8449.5136	

※NAMEはGCピーク
 の各ピークを示す。

図-39 単純系浸出試験タイプ-1, 浸出日数364dのGC分析結果

TIC Data File: IE09FR 12-SEP-94 16:14
 Sample: A-13/ME FR-T400618
 Scan# 1 to 1803(1803) RT 0'00" to 30'00"(30'00") EI(Pos.) Lv 0.00
 Operator: Analytical

PNC TN8410 95-202

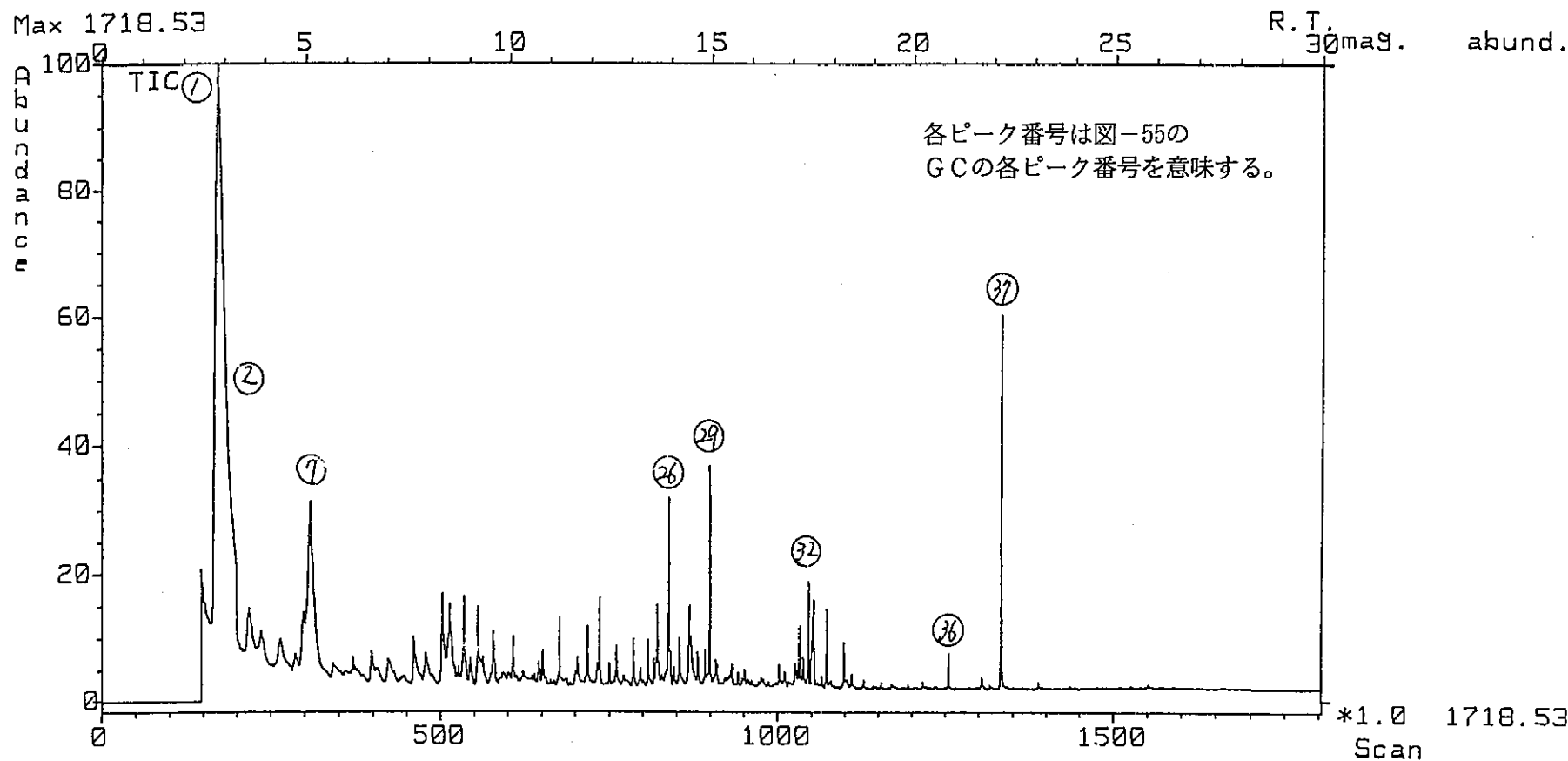


図-40 単純系浸出試験タイプ-I, 浸出日数364dのGC/MS
 分析結果

TIC Data File: IE09FR;2 12-SEP-94 16:14
 Sample: A-13/ME FR-T400618
 Scan# 1 to 1150(1803) RT 0'00" to 19'08"(30'00") EI(Pos.) Lv 0.00
 Operator: Analytical

PNC TN8410 95-202

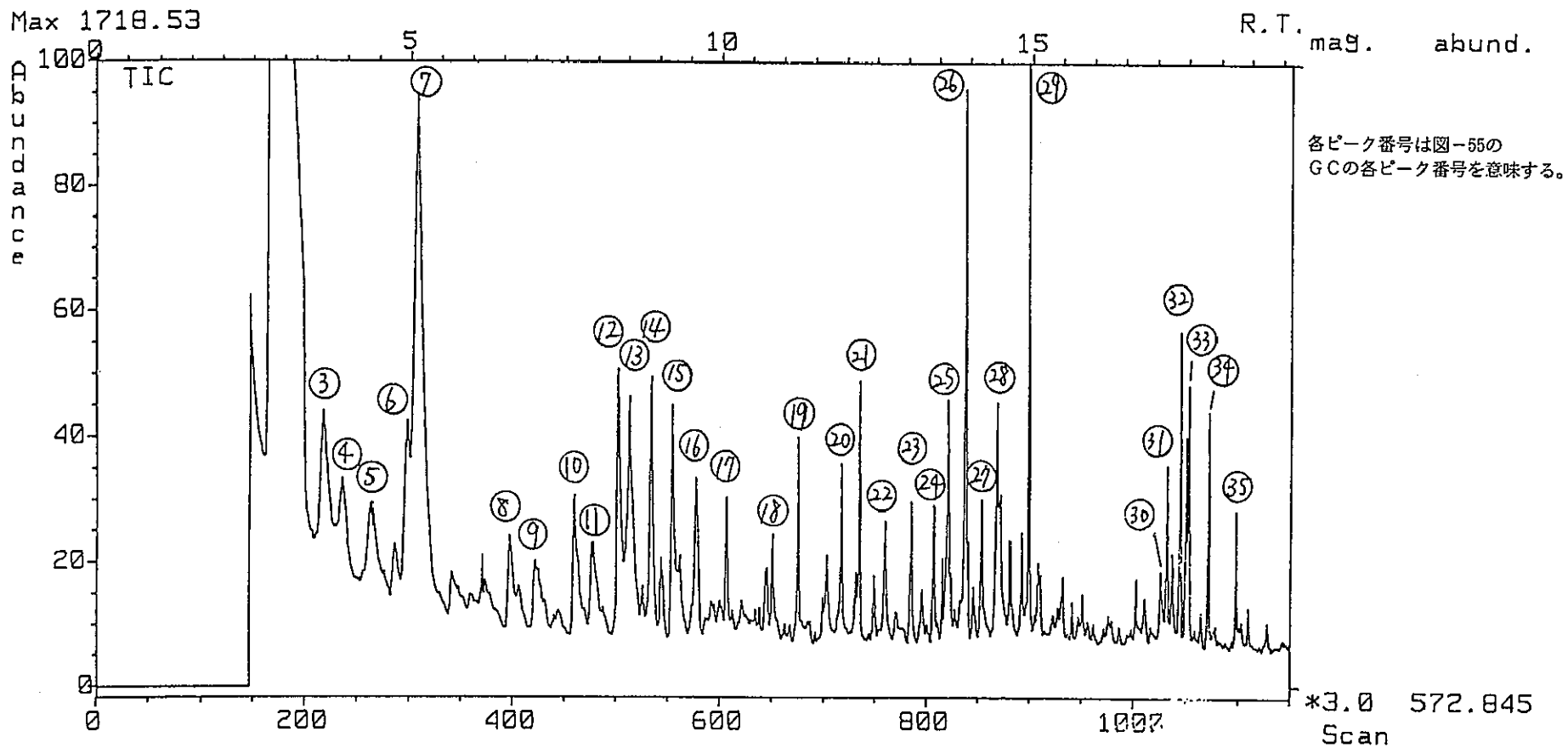
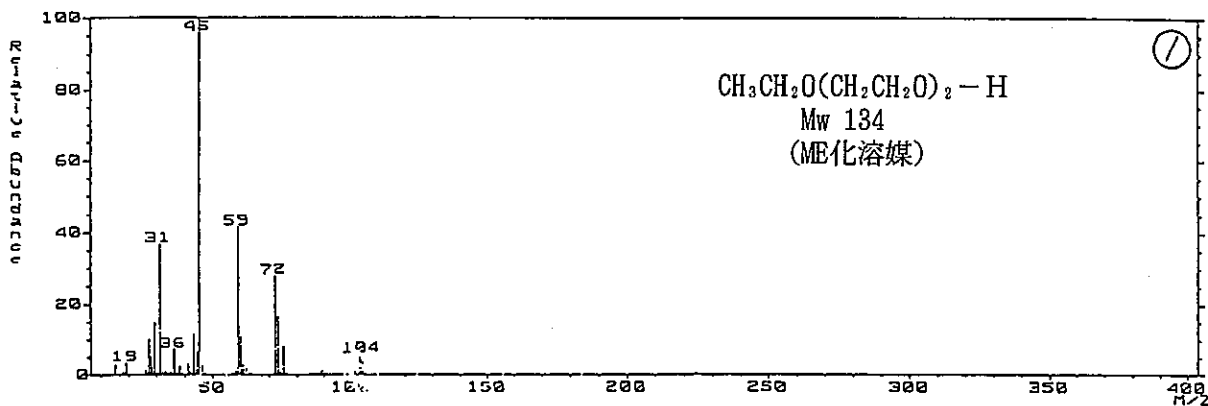


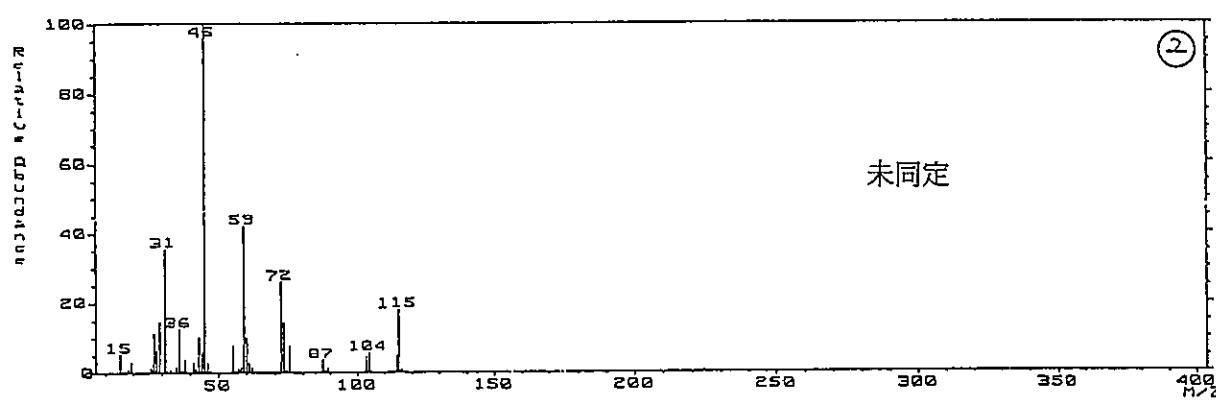
図-41 単純系浸出試験タイプ-I, 浸出日数364dのGC/MS

拡大図

MASS SPECTRUM Data File: IE09FR 12-SEP-94 16:14
 Sample: 95-15/ME FR-T 200618 GC 84.36 BP: m/z 45.0000 Int. 466.8431 LV 0.00
 Peak# (15) (16) (17) (18) (19) (20) (21) (22) (23) (24) (25) (26) (27) (28) (29) (30) (31) (32) (33) (34) (35) (36) (37) (38) (39) (40) (41) (42) (43) (44) (45) (46) (47) (48) (49) (50) (51) (52) (53) (54) (55) (56) (57) (58) (59) (60) (61) (62) (63) (64) (65) (66) (67) (68) (69) (70) (71) (72) (73) (74) (75) (76) (77) (78) (79) (80) (81) (82) (83) (84) (85) (86) (87) (88) (89) (90) (91) (92) (93) (94) (95) (96) (97) (98) (99) (100)



MASS SPECTRUM Data File: IE09FR 12-SEP-94 16:14
 Sample: 95-15/ME FR-T 200618 GC 85.76 BP: m/z 45.0000 Int. 250.7205 LV 0.00
 Peak# (16) (17) (18) (19) (20) (21) (22) (23) (24) (25) (26) (27) (28) (29) (30) (31) (32) (33) (34) (35) (36) (37) (38) (39) (40) (41) (42) (43) (44) (45) (46) (47) (48) (49) (50) (51) (52) (53) (54) (55) (56) (57) (58) (59) (60) (61) (62) (63) (64) (65) (66) (67) (68) (69) (70) (71) (72) (73) (74) (75) (76) (77) (78) (79) (80) (81) (82) (83) (84) (85) (86) (87) (88) (89) (90) (91) (92) (93) (94) (95) (96) (97) (98) (99) (100)



MASS SPECTRUM Data File: IE09FR 12-SEP-94 16:14
 Sample: 95-15/ME FR-T 200618 GC 90.76 BP: m/z 115.0000 Int. 36.4151 LV 0.00
 Peak# (17) (18) (19) (20) (21) (22) (23) (24) (25) (26) (27) (28) (29) (30) (31) (32) (33) (34) (35) (36) (37) (38) (39) (40) (41) (42) (43) (44) (45) (46) (47) (48) (49) (50) (51) (52) (53) (54) (55) (56) (57) (58) (59) (60) (61) (62) (63) (64) (65) (66) (67) (68) (69) (70) (71) (72) (73) (74) (75) (76) (77) (78) (79) (80) (81) (82) (83) (84) (85) (86) (87) (88) (89) (90) (91) (92) (93) (94) (95) (96) (97) (98) (99) (100)

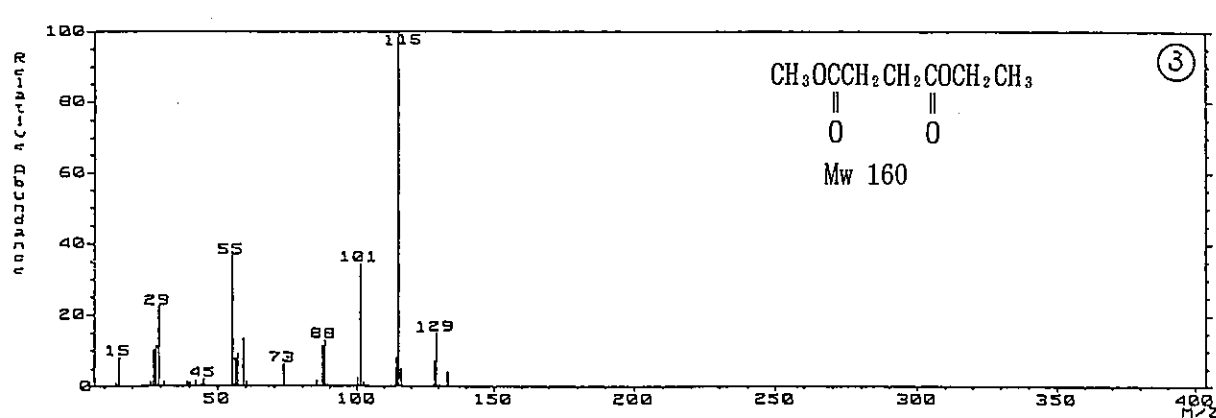
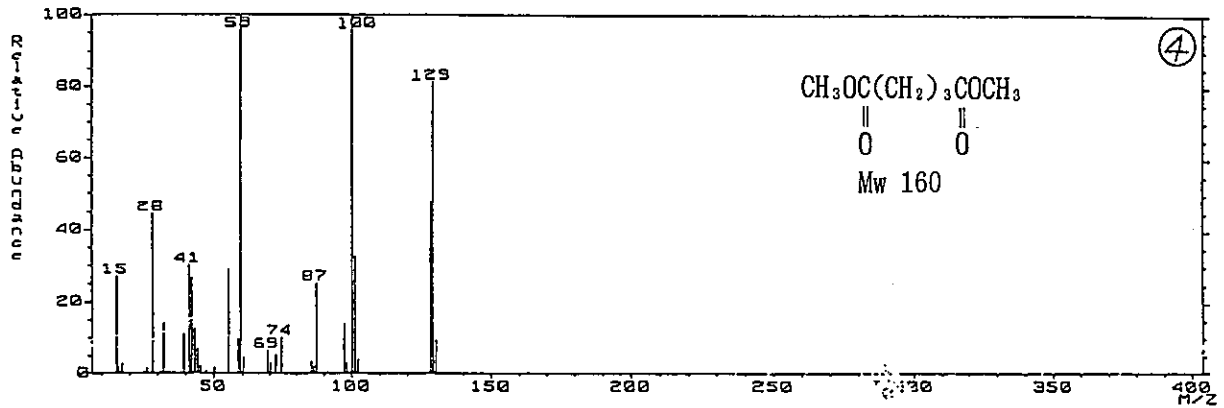
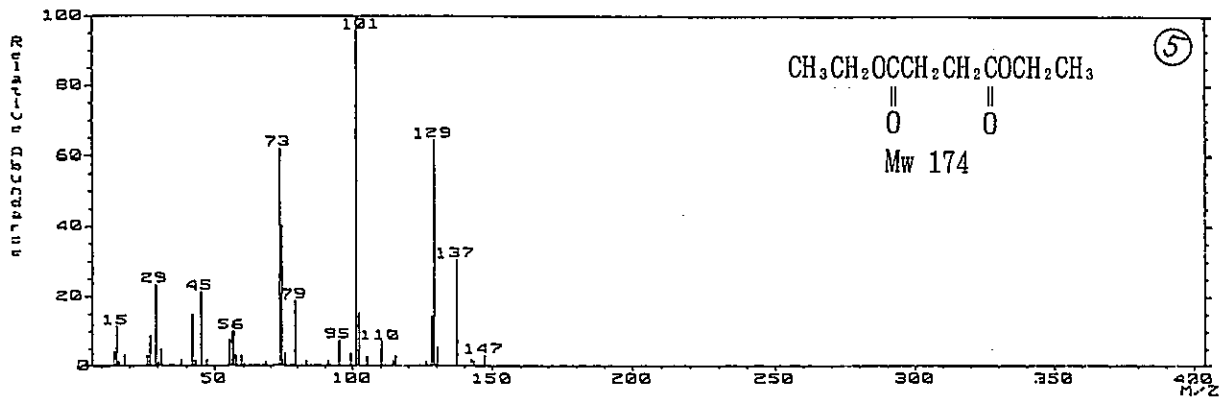


図-42 単純系浸出試験タイプ-I, 浸出日数364dのGC/MS, 成分①, ②, ③のマススペクトル

MASS SPECTRUM Data File: IE09FR 12-SEP-94 16:14
 Sample: 95-13/ME FR-T400618 BP: m/z 59.0000 Int. 9.0020 LV 0.00
 Scan# (296) (251) [coeff. 1.00]



MASS SPECTRUM Data File: IE09FR 12-SEP-94 16:14
 Sample: 95-13/ME FR-T400618 BP: m/z 101.0000 Int. 13.4308 LV 0.00
 Scan# (304) (257) [coeff. 1.00]



MASS SPECTRUM Data File: IE09FR 12-SEP-94 16:14
 Sample: 95-13/ME FR-T400618 BP: m/z 45.0000 Int. 42.2699 LV 0.00
 Scan# (298) (251) [coeff. 1.00]

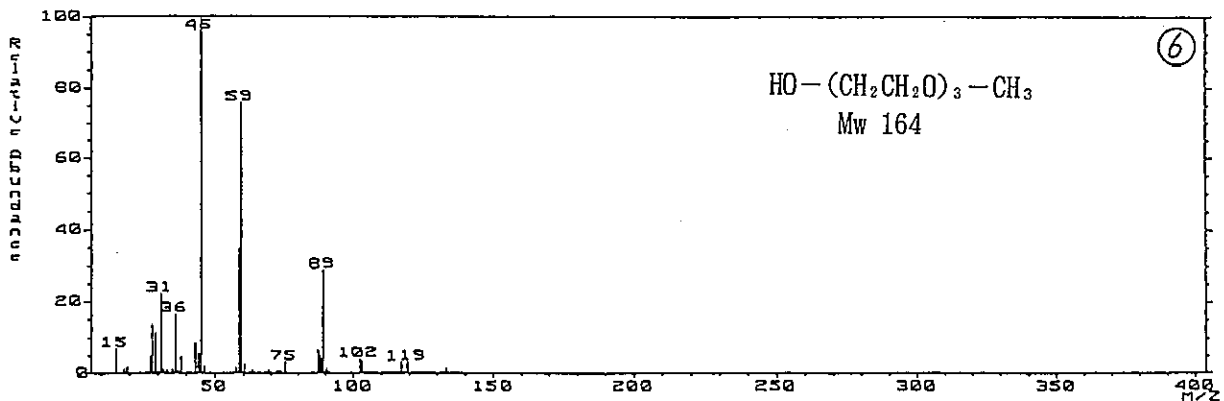
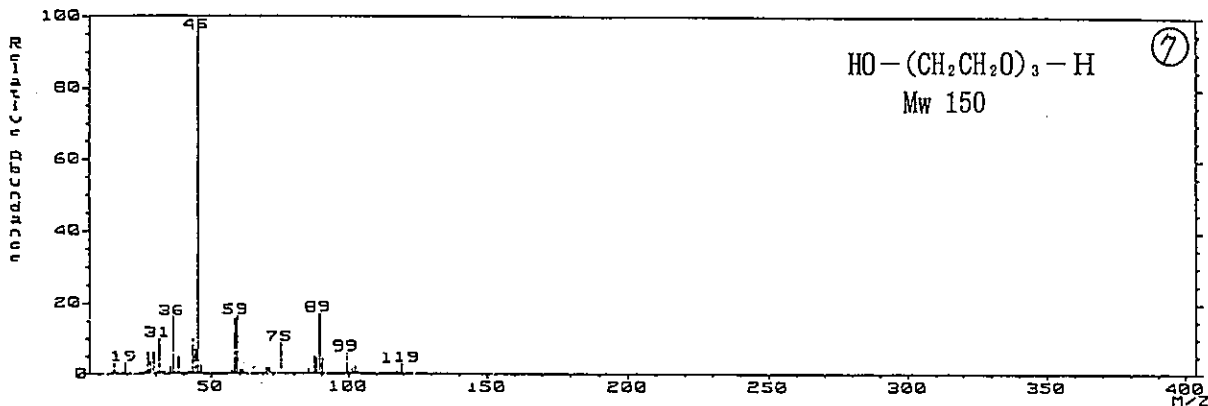
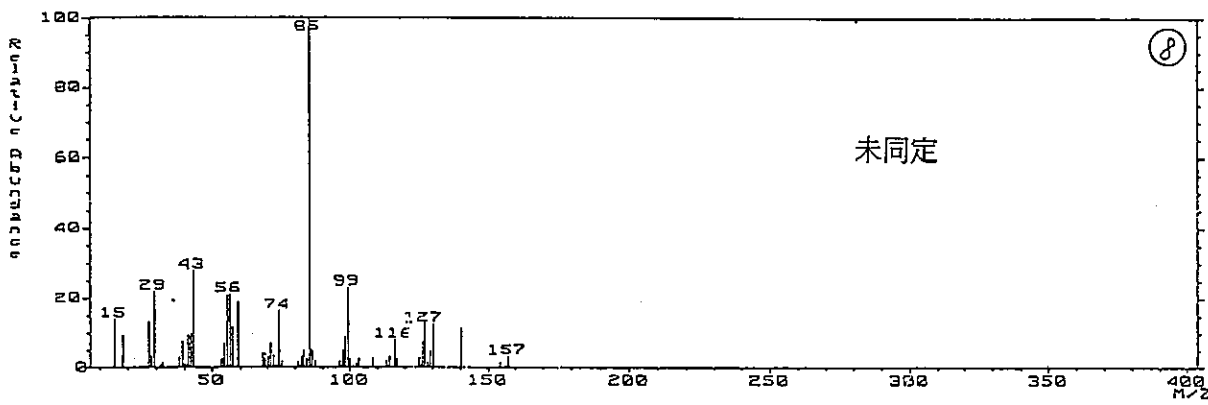


図-4-3 単純系浸出試験タイプ-I, 浸出日数364dのGC/MS,
 成分④, ⑤, ⑥のマススペクトル

020011 MASS SPECTRUM Data File: IE09FR 12-SEP-94 16:14
 013301 40000 18 03.46 BP: m/z 45.0000 Int. 170.2120 LV 0.00
 # (408) (425) [coeff. 1.00]



020011 MASS SPECTRUM Data File: IE09FR 12-SEP-94 16:14
 013301 40000 18 15.86 BP: m/z 85.0000 Int. 10.1214 LV 0.00
 # (408) (425) [coeff. 1.00]



020011 MASS SPECTRUM Data File: IE09FR 12-SEP-94 16:14
 013301 40000 18 119.26 BP: m/z 43.0000 Int. 10.7651 LV 0.00
 # (408) (417) [coeff. 1.00]

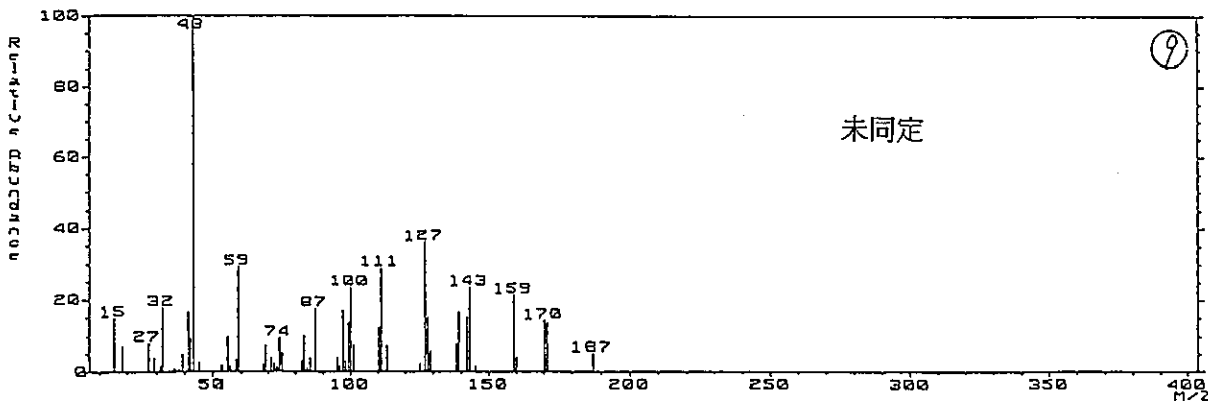
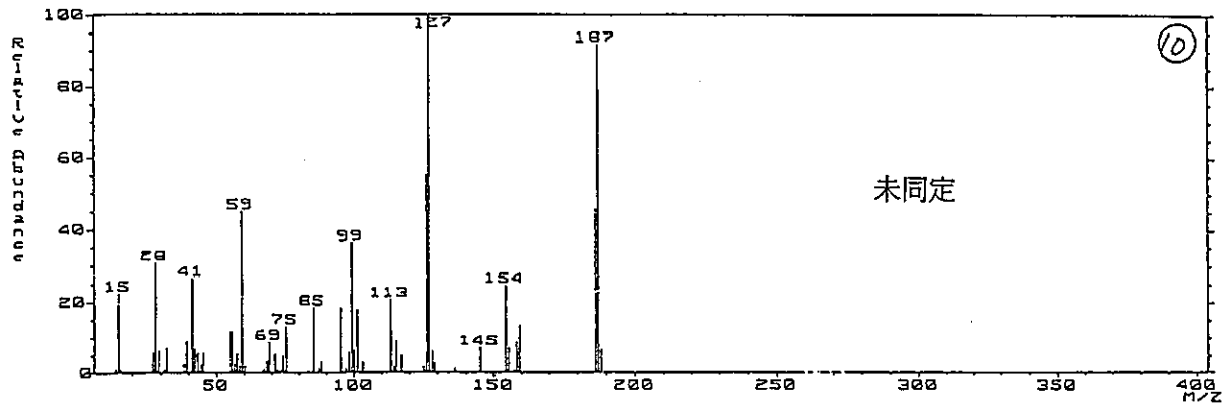


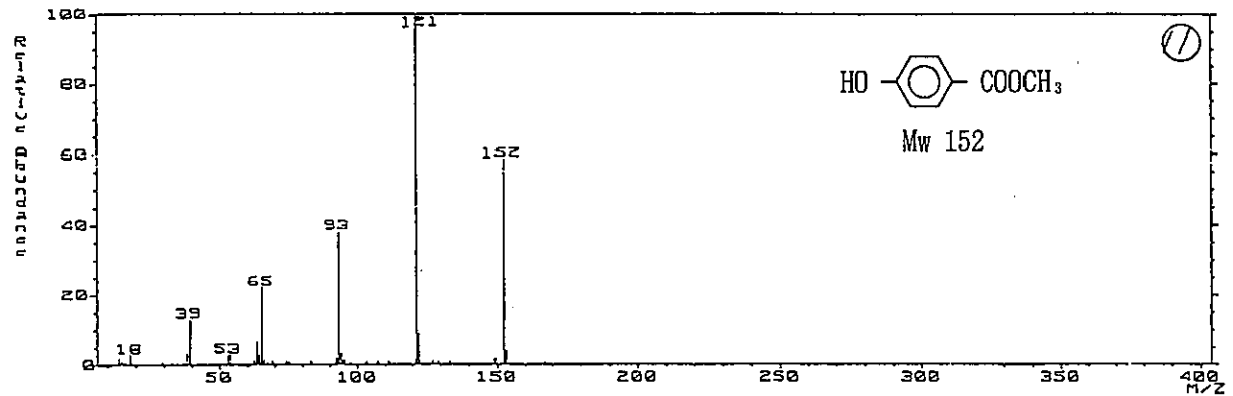
図-44 単純系浸出試験タイプ-I, 浸出日数364dのGC/MS,
 成分⑦, ⑧, ⑨のマススペクトル

PNC TN8410 95-202

MASS SPECTRUM Data File: IE09FR 12-SEP-94 16:14
 7:50:13 ME FR-T400618
 GC 124.56 BP: m/z 127.0000 Int. 17.4896 LV 0.00
 (459) (459) [coeff. 1.00]



MASS SPECTRUM Data File: IE09FR 12-SEP-94 16:14
 7:50:13 ME FR-T400618
 GC 127.86 BP: m/z 121.0000 Int. 26.2196 LV 0.00
 (477) (477) [coeff. 1.00]



MASS SPECTRUM Data File: IE09FR 12-SEP-94 16:14
 7:50:13 ME FR-T400618
 GC 130.36 BP: m/z 163.0000 Int. 117.8223 LV 0.00
 (501) (497) [coeff. 1.00]

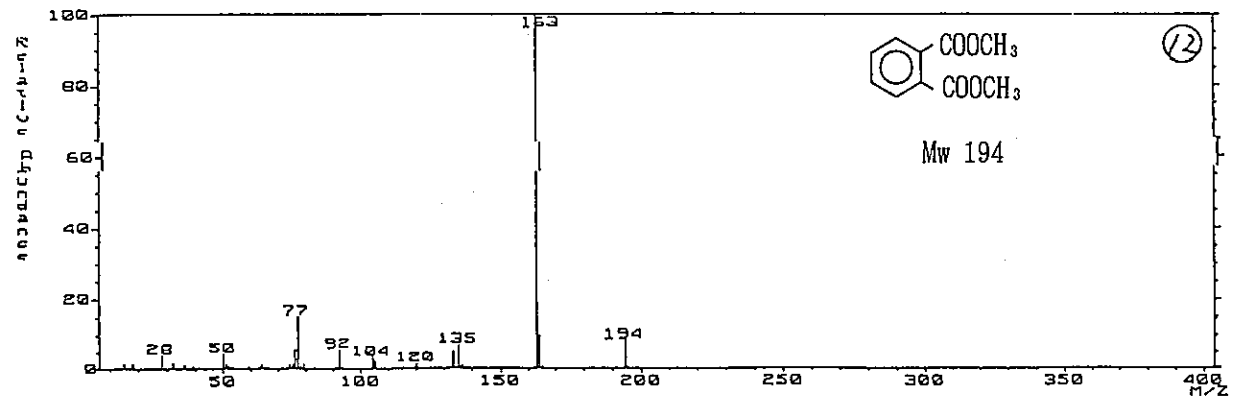
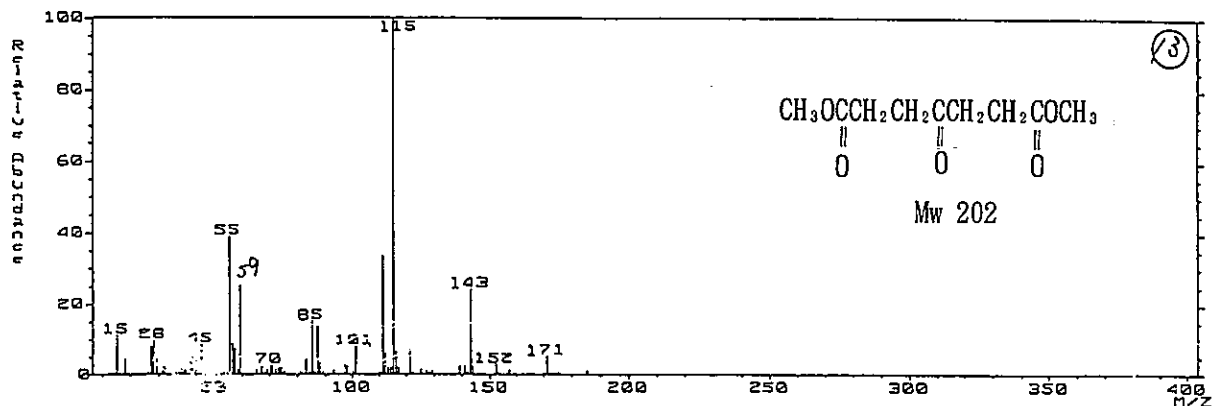
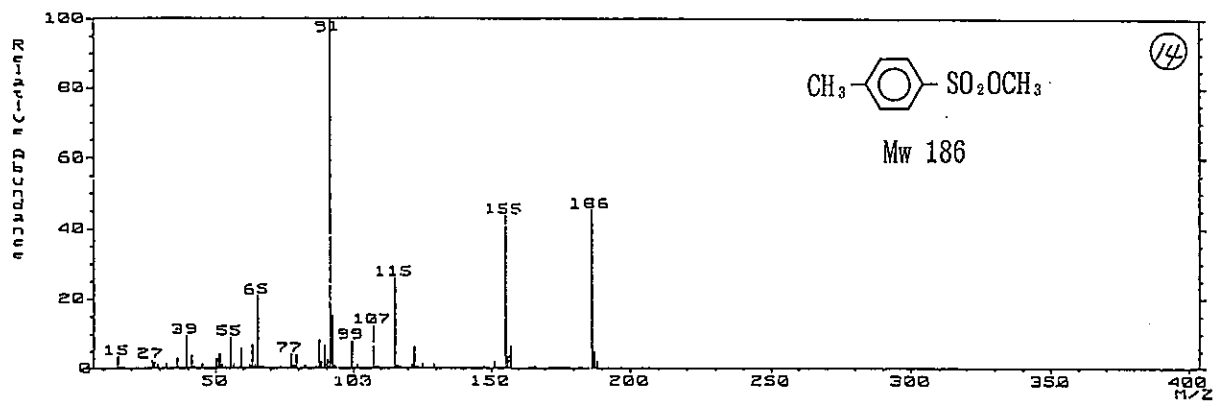


図-45 単純系浸出試験タイプ-I, 浸出日数364dのGC/MS,
 成分⑩, ⑪, ⑫のマススペクトル

MASS SPECTRUM Data File: IEG9FR 12-SEP-94 16:14
 Sample: 95-13/ME FR-T400618 GC 132.86 BP: m/z 115.0000 Int. 47.6227 LV 0.00
 Method: (553) EI (SEI) [coeff. 1.00]



MASS SPECTRUM Data File: IEG9FR 12-SEP-94 16:14
 Sample: 95-13/ME FR-T400618 GC 134.96 BP: m/z 91.0000 Int. 53.6041 LV 0.00
 Method: (554) EI (SEI) [coeff. 1.00]



MASS SPECTRUM Data File: IEG9FR 12-SEP-94 16:14
 Sample: 95-13/ME FR-T400618 GC 137.76 BP: m/z 163.0000 Int. 76.2695 LV 0.00
 Method: (554) EI (SEI) [coeff. 1.00]

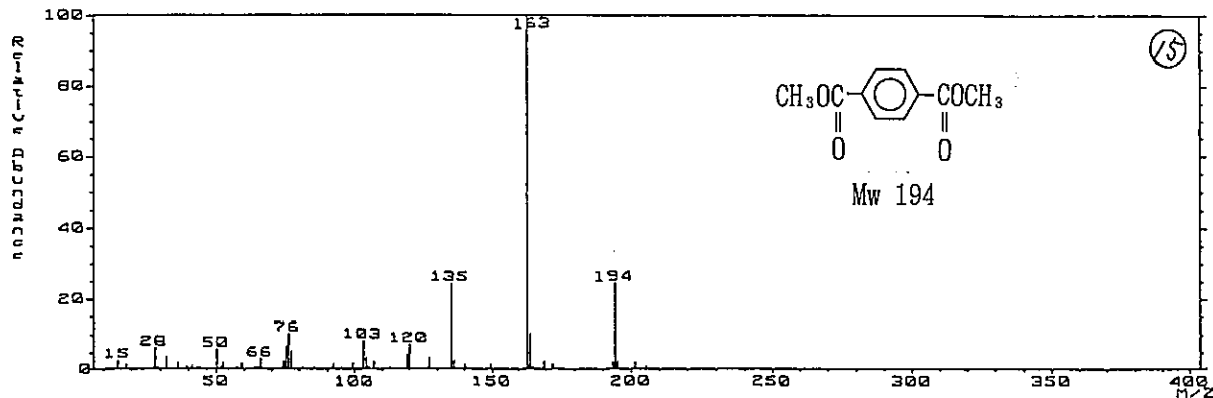
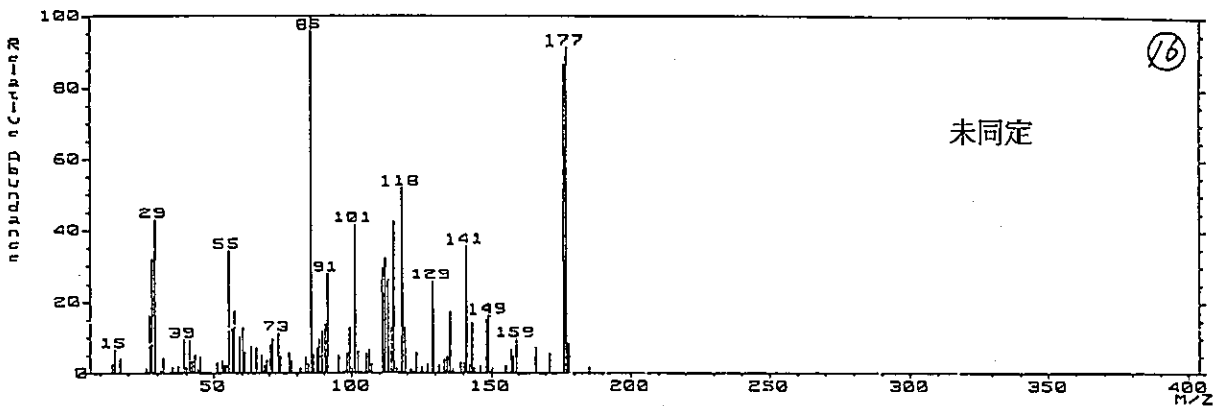
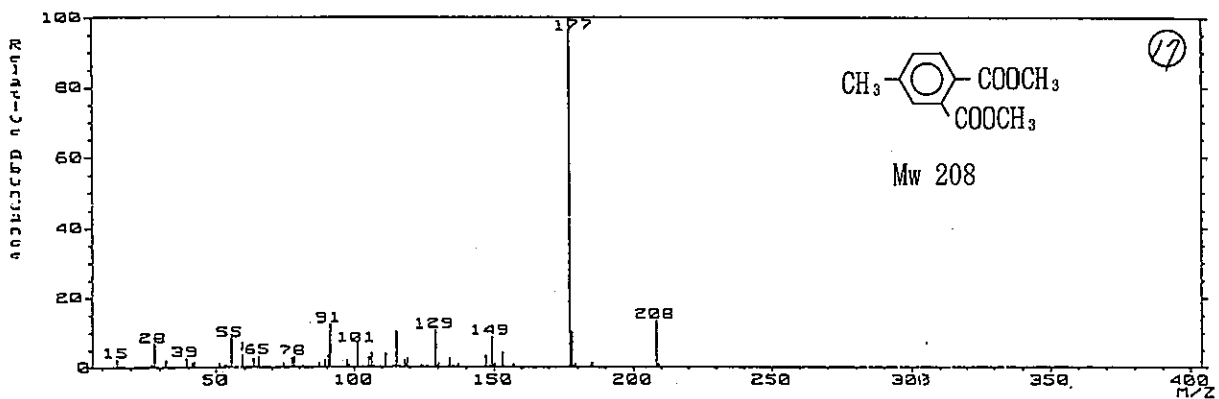


図-46 単純系浸出試験タイプ-I, 浸出日数364dのGC/MS,
 成分⑬, ⑭, ⑮のマススペクトル

DATA SPECTRUM Data File: IEQ9FR 12-SEP-94 16:14
 (49) D-13/ME FR-T400618
 (657) EI (583) GC 140.96 BP: m/z 85.0000 Int. 12.3489 LJ 0.00
 (657) EI (583) [coeff. 1.00]



DATA SPECTRUM Data File: IEQ9FR 12-SEP-94 16:14
 (49) D-13/ME FR-T400618
 (657) EI (583) GC 145.16 BP: m/z 177.0000 Int. 43.5378 LJ 0.00
 (657) EI (583) [coeff. 1.00]



DATA SPECTRUM Data File: IEQ9FR 12-SEP-94 16:14
 (49) D-13/ME FR-T400618
 (651) EI (658) GC 151.36 BP: m/z 178.0000 Int. 18.5897 LJ 0.00
 (651) EI (658) [coeff. 1.00]

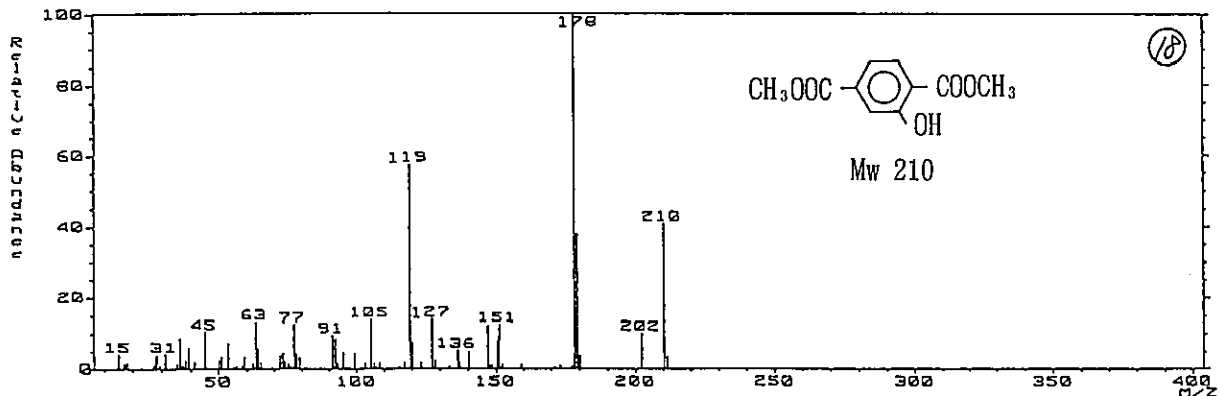
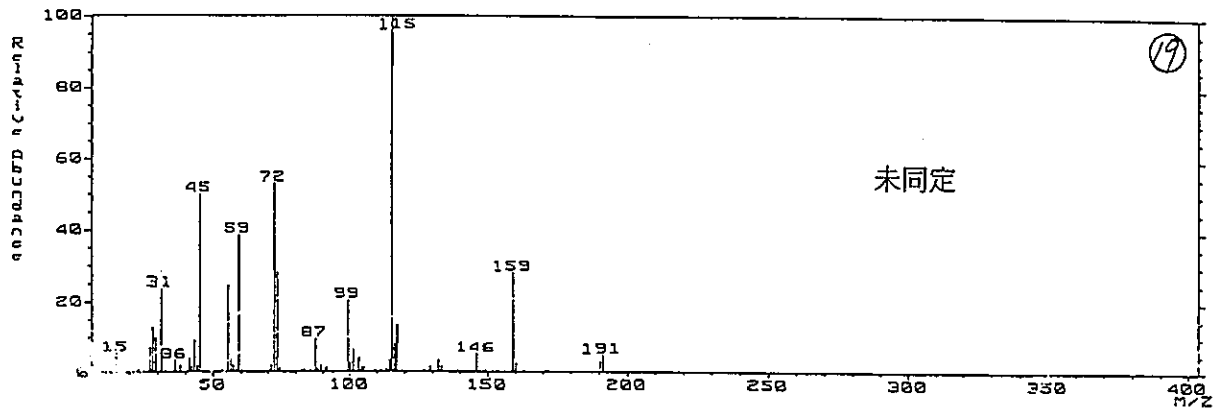


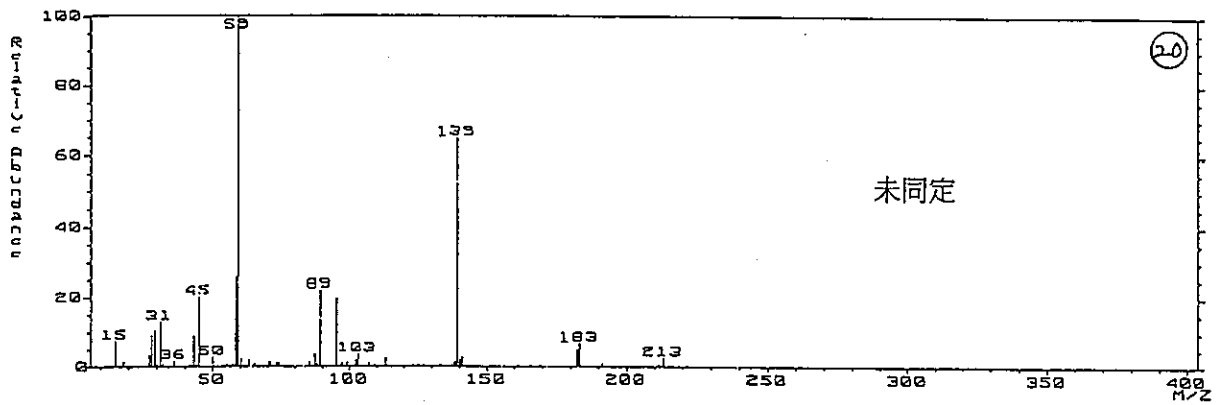
図-47 単純系浸出試験タイプ-I, 浸出日数364dのGC/MS,
 成分⑩, ⑰, ⑱のマススペクトル

PNC TN8410 95-202

MASS SPECTRUM Data File: IE05FR 12-SEP-94 16:14
 Sample: 95-13/ME FR-T400618
 Scan #: (676) EI (672) GC 155.06 BP: m/z 115.0000 Int. 36.2236 LV 0.00
 Conf. 1.00



MASS SPECTRUM Data File: IE05FR 12-SEP-94 16:14
 Sample: 95-13/ME FR-T400618
 Scan #: (717) EI (721) GC 161.16 BP: m/z 59.0000 Int. 42.3035 LV 0.00
 Conf. 1.00



MASS SPECTRUM Data File: IE05FR 12-SEP-94 16:14
 Sample: 95-13/ME FR-T400618
 Scan #: (735) EI (738) GC 163.06 BP: m/z 74.0000 Int. 22.2970 LV 0.00
 Conf. 1.00

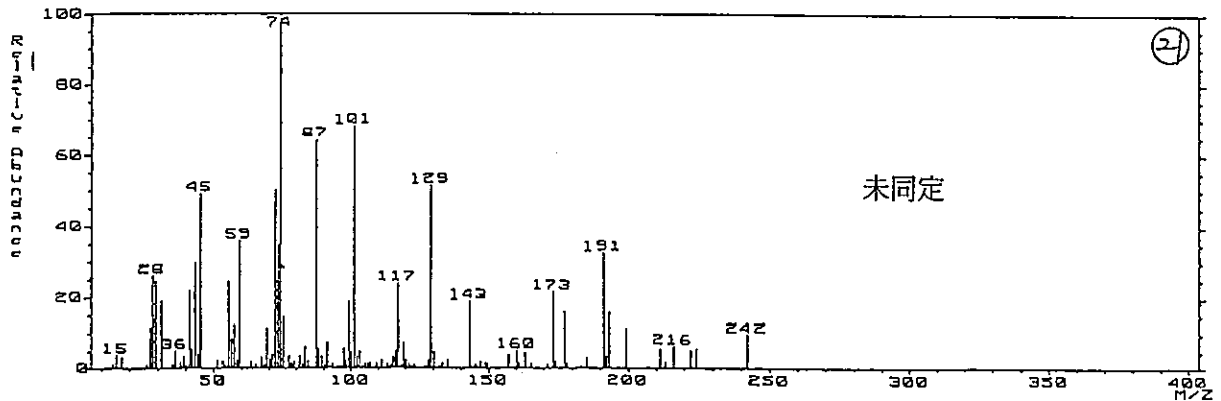
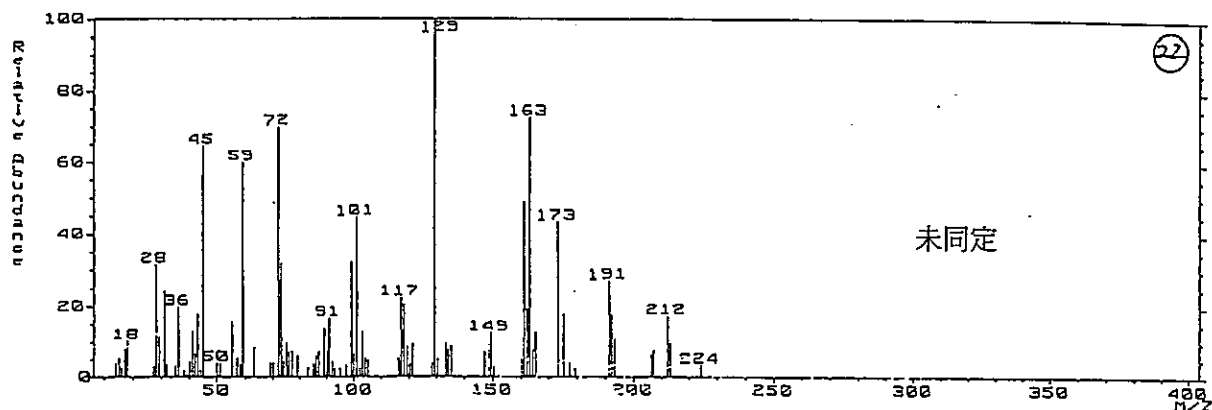
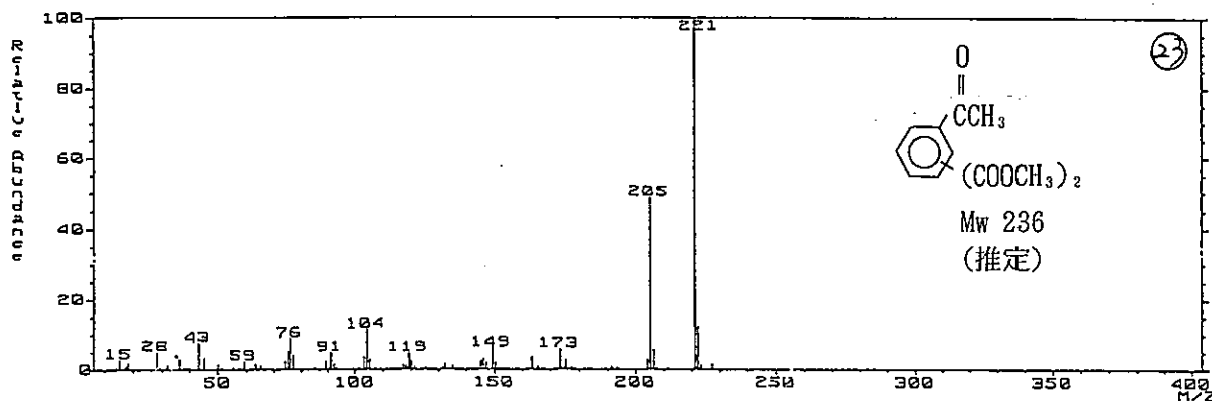


図-48 単純系浸出試験タイプ-I, 浸出日数364dのGC/MS,
 成分⑱, ⑳, ㉑のマススペクトル

MASS SPECTRUM Data File: IE09FR:2 12-SEP-94 16:14
 (307) (785) (786) (coef. 1.00) BP: m/z 129.0000 Int. 7.5958 LV 0.00



MASS SPECTRUM Data File: IE09FR 12-SEP-94 16:14
 (307) (785) (782) (coef. 1.00) BP: m/z 221.0000 Int. 42.7124 LV 0.00



MASS SPECTRUM Data File: IE09FR 12-SEP-94 16:14
 (307) (803) (803) (coef. 1.00) BP: m/z 221.0000 Int. 36.5386 LV 0.00

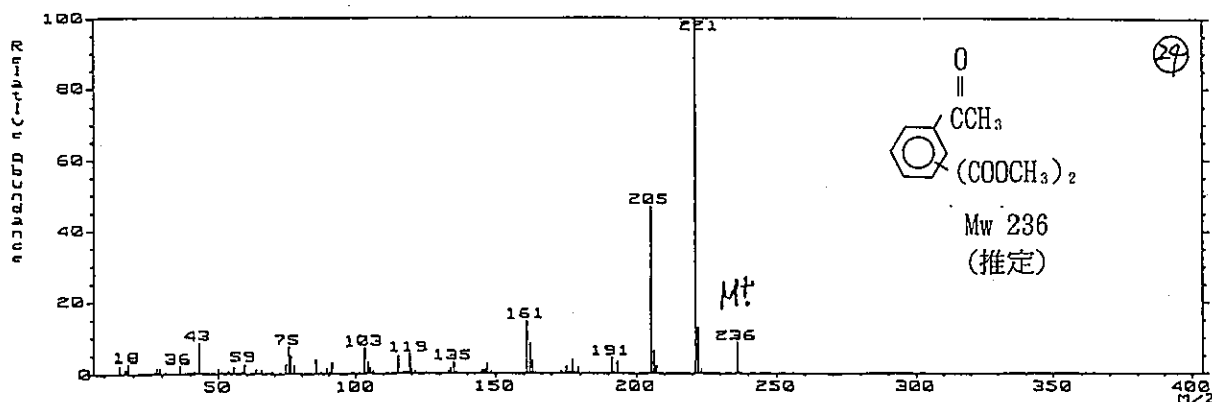
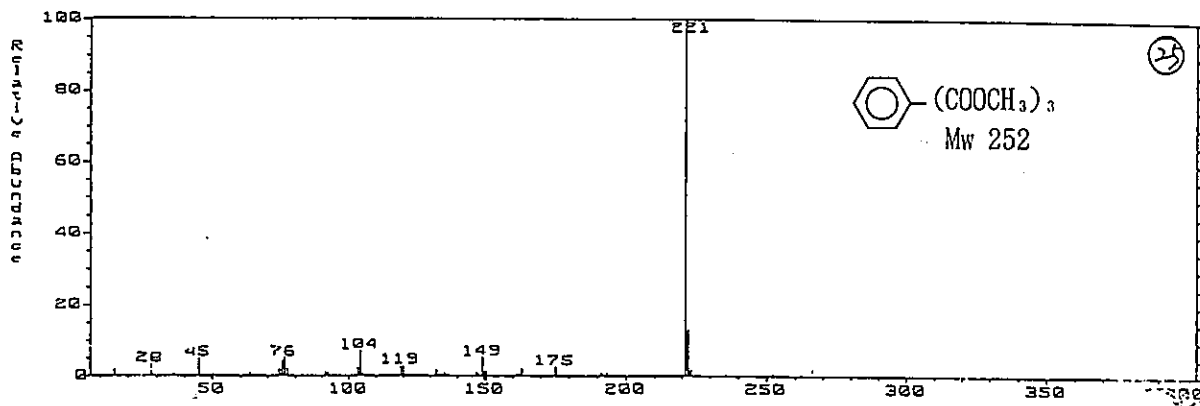
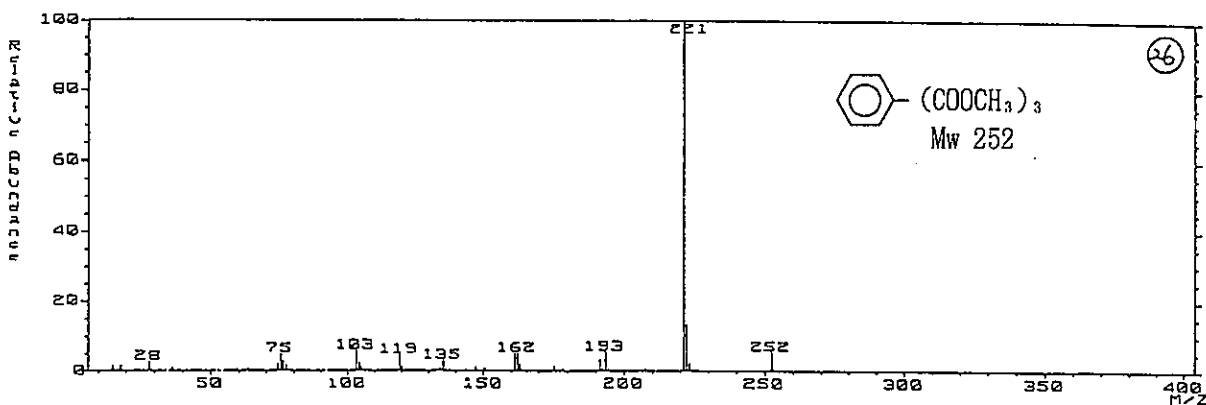


図-49 単純系浸出試験タイプ-I, 浸出日数364dのGC/MS,
 成分②, ③, ④のマススペクトル

MASS SPECTRUM Data File: IE09FR 12-SEP-94 16:14
 RT: 12.137 ME FR-T400618 GC 176.66 BP: m/z 221.0000 Int. 113.0128 LV 0.00
 Scan# (821) FI (826) [coeff. 1.00]



MASS SPECTRUM Data File: IE09FR 12-SEP-94 16:14
 RT: 12.137 ME FR-T400618 GC 179.16 BP: m/z 221.0000 Int. 240.6069 LV 0.00
 Scan# (828) FI (834) [coeff. 1.00]



MASS SPECTRUM Data File: IE09FR 12-SEP-94 16:14
 RT: 14.1212 ME FR-T400618 GC 181.56 BP: m/z 59.0000 Int. 17.5324 LV 0.00
 Scan# (854) FI (861) [coeff. 1.00]

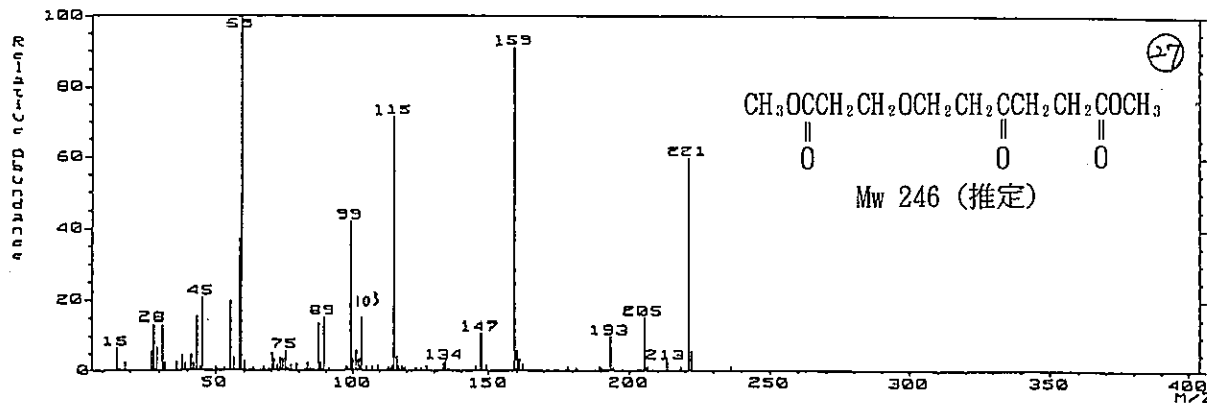
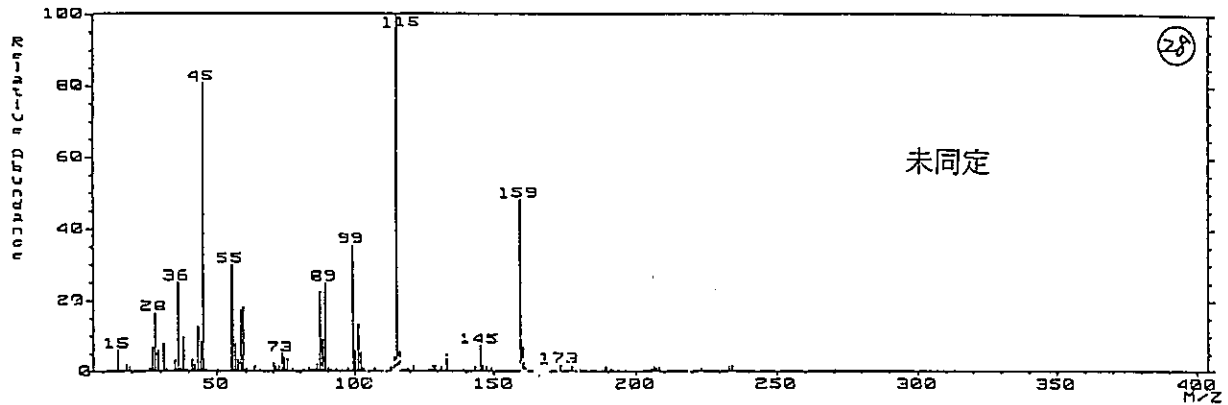
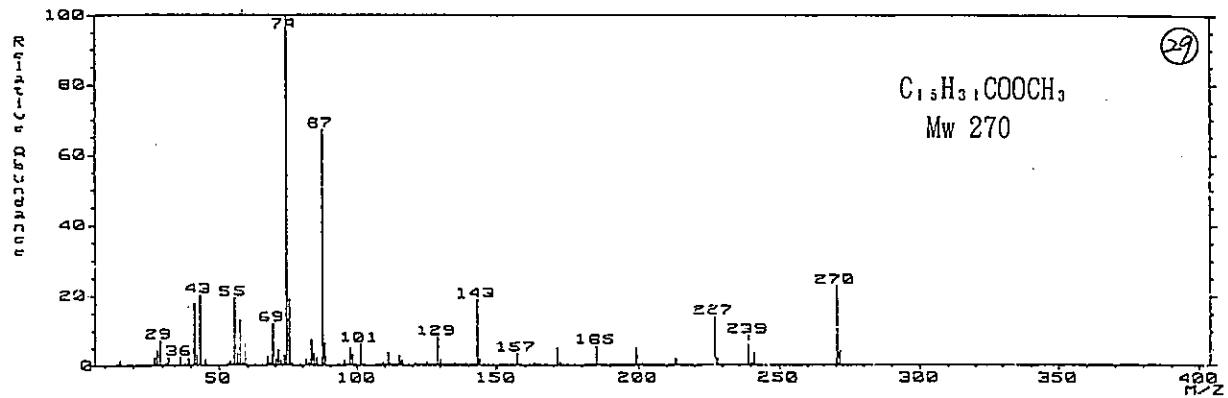


図-50 単純系浸出試験タイプ-I, 浸出日数364dのGC/MS,
 成分⑳, ㉑, ㉒のマススペクトル

MASS SPECTRUM Data File: IE09FR 12-SEP-94 16:14
 Sample: D-13 ME FR-T400618
 Scan# (869) EI (864) [coef. 1.00] BP: m/z 115.0000 Int. 33.7281 LV 0.00



MASS SPECTRUM Data File: IE09FR 12-SEP-94 16:14
 Sample: D-13 ME FR-T400618
 Scan# (899) EI (896) [coef. 1.00] BP: m/z 74.0000 Int. 113.4766 LV 0.00



MASS SPECTRUM Data File: IE09FR 12-SEP-94 16:14
 Sample: D-13 ME FR-T400618
 Scan# (1026) EI (1023) [coef. 1.00] BP: m/z 279.0000 Int. 17.8665 LV 0.00

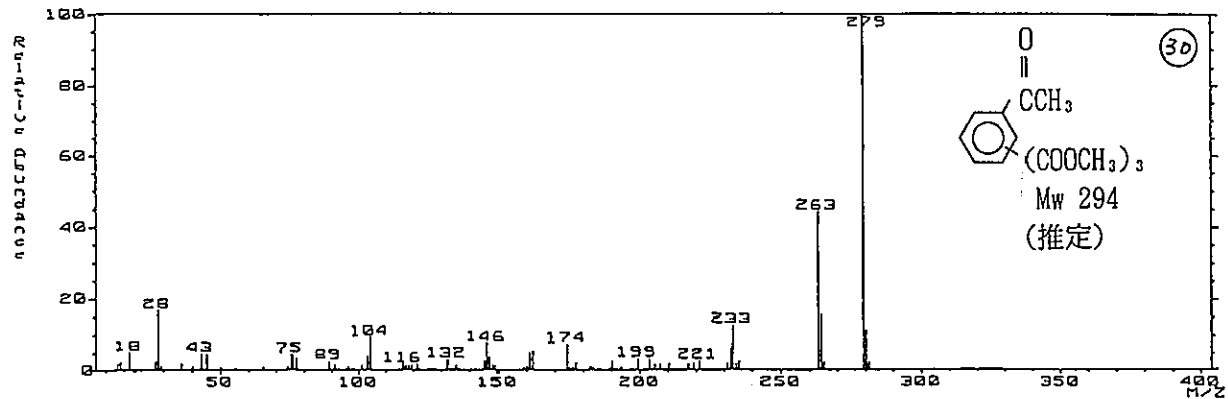
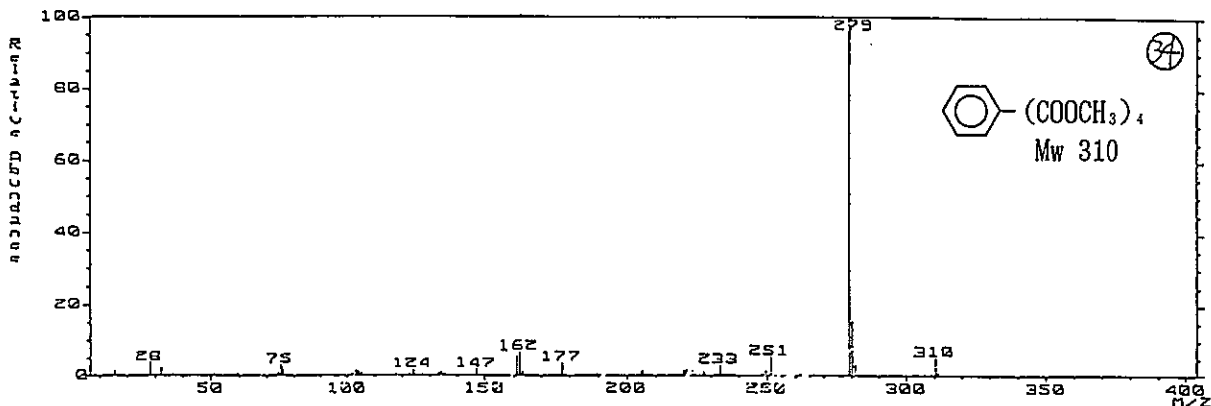
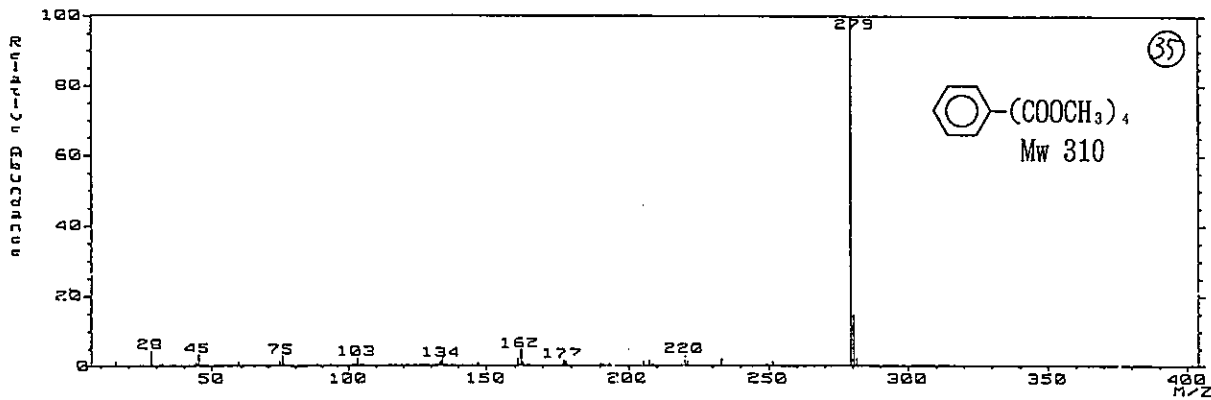


図-51 単純系浸出試験タイプ-I, 浸出日数364dのGC/MS,
成分⑳, ㉑, ㉒のマススペクトル

DATA FILE: IE09FR 12-SEP-94 16:14
 MASS SPECTRUM
 1072.13 (1072) 137.13 (1069) 400.10 (1061) 14.4e BP: m/z 279.0000 Int. 105.7908 LV 0.00



DATA FILE: IE09FR 12-SEP-94 16:14
 MASS SPECTRUM
 1072.13 (1098) 137.13 (1055) 400.10 (1051) 18.4e BP: m/z 279.0000 Int. 67.5020 LV 0.00



DATA FILE: IE09FR 12-SEP-94 16:14
 MASS SPECTRUM
 1072.13 (1255) 137.13 (1252) 400.10 (1242) 242.6e BP: m/z 337.0000 Int. 49.0159 LV 0.00

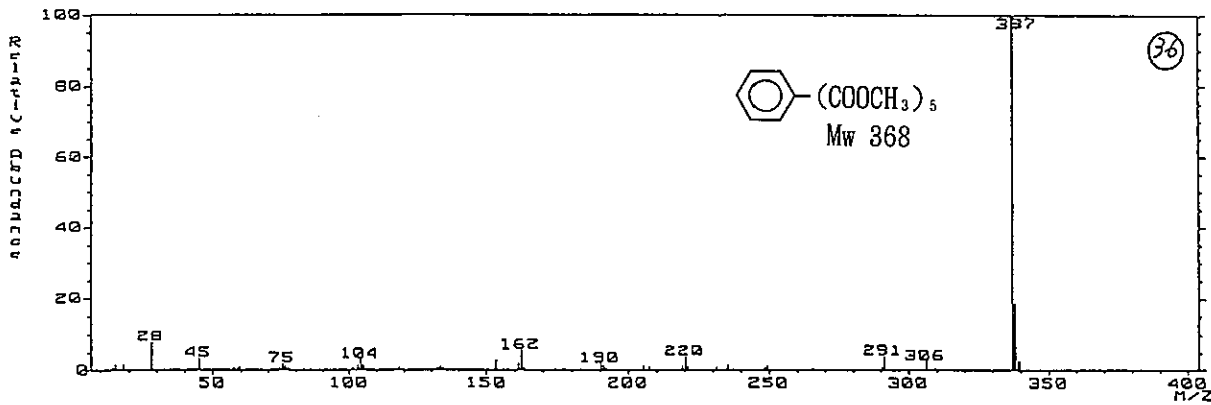


図-53 単純系浸出試験タイプ-I, 浸出日数364dのGC/MS,
 成分③④, ③⑤, ③⑥ のマススペクトル

MS SPECTRUM Data File: IEQ9FR 12-SEP-94 16:14
 RT: 11.13 min FR: 7400010
 Scan# (1333) - (1333) [coeff. 1.00] m/z 149.0000 Int. 268.9211 U 0.00

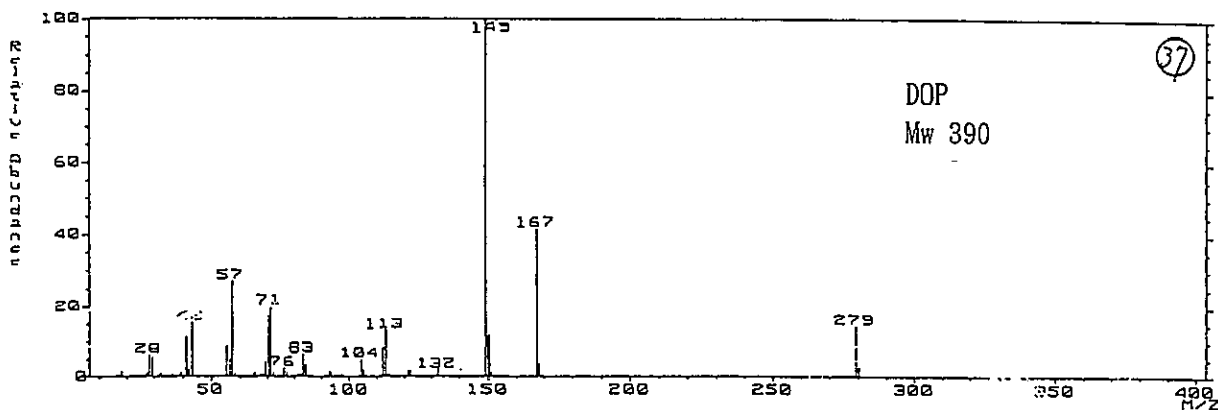


図-54 単純系浸出試験タイプ-I, 浸出日数364dのGC/MS,
成分 ③ のマススペクトル

表-5 単純系浸出試験タイプ-I, 浸出日数364d浸出液中の可溶性有機成分

ピーク ※	同定成分	試料中濃度			
		28d	56d	182d	364d
1	カルピトール (ME化溶媒)		60	280	4270
2	未同定				
3	$\text{CH}_3\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$				
4	$\text{CH}_3\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$				
5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{C}_2\text{H}_5$				
6	$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3-\text{CH}_3$				150
7	$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{H}$	90	390	540	890
8	未同定				80
9	未同定				
10	未同定		20		80
11	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_3$		20	50	200
12	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOCH}_3)_2$		40	150	210
13	$(\text{CH}_3\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{C}(=\text{O})$		20		150
14	$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{OCH}_3$	50			240
15	$\text{CH}_3\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_3$		40	50	140
16	未同定	10	40	240	90
17	$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOCH}_3)_2$		30	130	

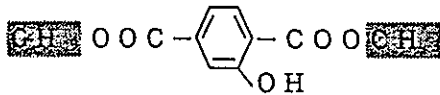
(単位 10⁻⁹kg/kg)

表中の試料中濃度の空欄部は10×10⁻⁹kg/kg未満である。

-CH₃はメチルエステル化されたと思われるもの。

試料中には-Hとして存在していると推測される。

※ ピーク番号は図-42~図-54に示されるピークを示す。

ピーク ※	同定成分	試料中濃度			
		28d	56d	182d	364d
18		40	170	60	
19	未同定				
20	未同定	20	30	40	110
21	未同定	20	60	210	130
22	未同定				
23	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOCH}_3)_2$ (推定)			50	
24	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOCH}_3)_2$ (推定)	10			
25	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{COOCH}_3)_3$		20		90
26	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{COOCH}_3)_3$				180
27	$\text{CH}_3\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ (推定)				80
28	未同定				320
29	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOCH}_3$	90	110	150	250
30	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOCH}_3)_3$ (推定)				
31	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOCH}_3$	30	40	50	100
32	未同定		30		120
33	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{COOCH}_3)_4$	20			80

(単位 10^{-9}kg/kg)

表中の試料中濃度の空欄部は $10 \times 10^{-9}\text{kg/kg}$ 未満である。

ピーク ※	同定成分	試料中濃度			
		28d	56d	182d	364d
34	<chem>c1ccc(cc1)C(=O)OCC</chem> 4				
35	<chem>c1ccc(cc1)C(=O)OCC</chem> 4				
36	<chem>c1ccc(cc1)C(=O)OCC</chem> 5				
37	DOP	160	260	780	400

(単位 10⁻⁹kg/kg)

表中の試料中濃度の空欄部は10×10⁻⁹kg/kg未満である。

表-5 単純系浸出試験タイプI, 浸出日数364d浸出液中の可溶性有機成分の同定成分名

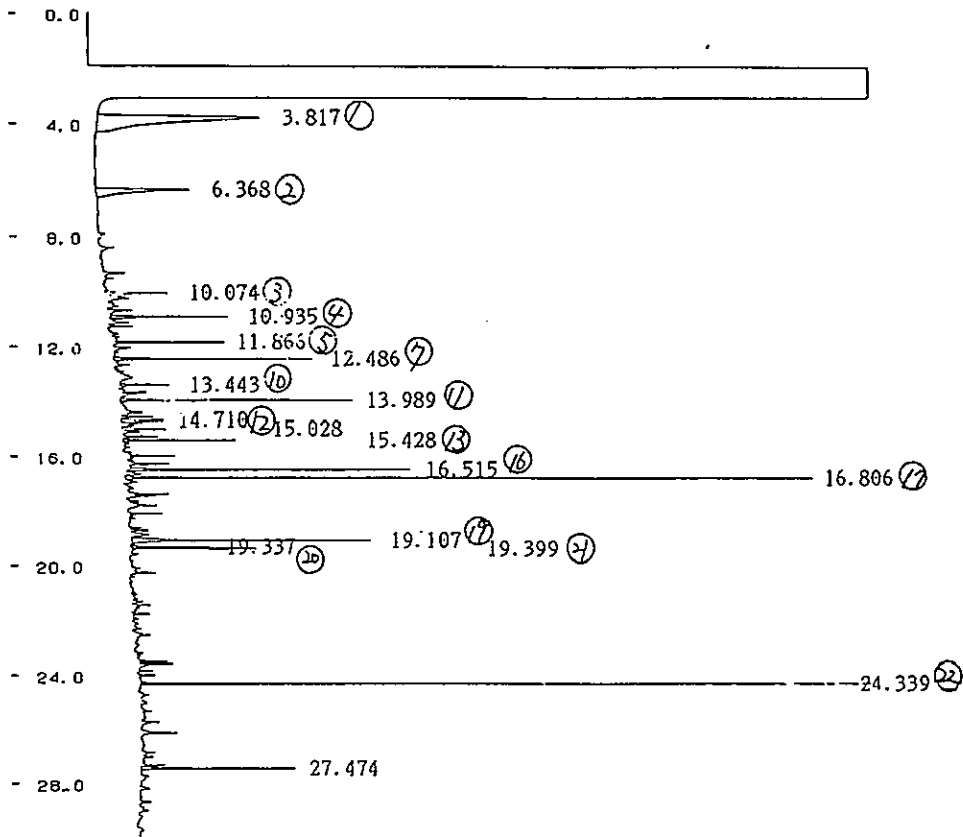
ピークNo. 同定成分名

1	Ethylcarbitol
3	Ethylbutanedioate
4	Pentanedioic acid
5	Diethylbutanedioate
6	Triethyleneglycol
7	Triethyleneglycol
11	4-Hydroxybenzoic acid
12	Phthalic acid
13	4-Oxopimelic acid
14	Benzenesulphonic acid
15	Terephthalic acid
17	4-Methyl-1,2-benzenedicarboxylic acid
18	2-Hydroxyterephthalic acid
23	Acetophenone dicarboxylic acid
24	Acetophenone dicarboxylic acid
25	Benzenetricarboxylic acid
26	Benzenetricarboxylic acid
27	4-oxo-7-oxa-1,10-didecanedioic acid
29	Palmitic acid
30	Acetophenone tricarboxylic acid
31	Stearic acid
33	Benzenetetracarboxylic acid
34	Benzenetetracarboxylic acid
35	Benzenetetracarboxylic acid
36	Benzenepentacarboxylic acid
37	Diethylphthalate

PNC TN8410 95-202

試料 D-3/ME
 装置 島津GC-17A
 カラム DB-5 0.25mm*30m
 温度 100C→300C(10min.)(8C/min.)

CHROMATOPAC C-R7A CH=1 REPORT No.=6 加付=P:CHRMI.C07 94/09/02 13:12:50



** 定量計算結果 **

CH	PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME ※
1	1	3.817	223432	13531		1	317.6009	①
	2	6.368	63318	7812		2	90.0035	②
	4	10.074	20059	5268		3	28.5137	③
	8	10.935	26717	9696		4	37.9778	④
	12	11.866	21030	8912		5	29.8928	⑤
	14	12.486	41107	16484		6	58.4321	⑥
	19	13.443	12611	4113		7	17.9255	⑦
	23	13.989	41113	19339		8	58.4399	⑧
	29	14.71	15216	3608	V	9	21.6284	⑨
	32	15.028	12329	3680	V	10	17.5257	⑩
	36	15.428	20945	9365	V	11	29.7719	⑪
	41	16.515	52005	23356		12	73.9238	⑫
	44	16.806	117164	56225	V	13	166.5441	⑬
	56	19.107	57207	19860		14	81.318	⑭
	57	19.337	15651	6697		15	22.2472	⑮
	58	19.399	20603	10358	V	16	29.2866	⑯
	72	24.339	170340	74420		17	242.132	⑰
	80	27.474	37838	12826	V	18	53.7848	⑱
TOTAL			968684	305550			1376.9481	

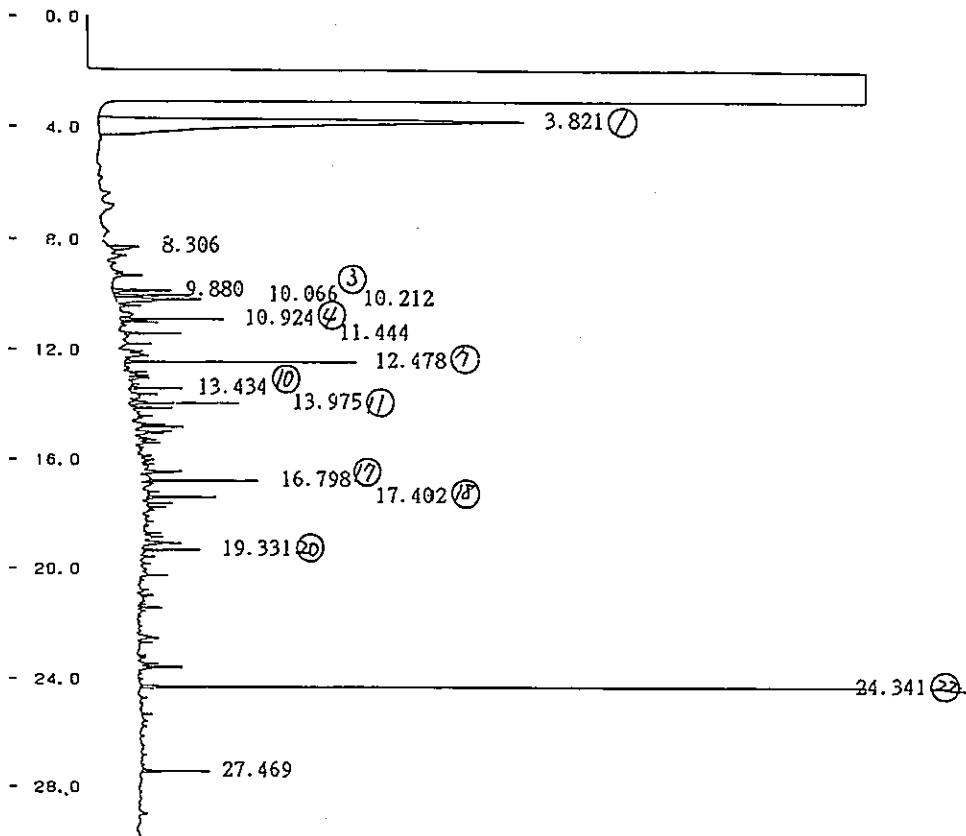
※ NAMEはGCピーク
 の各ピークを示す。

図-55 複合系浸出試験タイプ-I, 浸出日数28dのGC分析結果

PNC TN8410 95-202

試料 D-6/ME
 装置 島津GC-17A
 カラム DB-5 0.25mm*30m
 温度 100C-->300C(10min.)(8C/min.)

CHROMATOPAC C-R7A CH=1 REPORT No.=7 7071=P:CHRMI.C08 94/09/02 13:56:10



** 定量計算結果 **

CH	PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC
1	1	3.821	582578	35029		1	762.3364
	2	8.306	17482	2660		2	22.8756
	4	9.88	22856	4990		3	29.9079
	5	10.066	22904	6452	V	4	29.9717
	6	10.212	42734	7262	V	5	55.9204
	9	10.924	24692	8701	V	6	32.3108
	11	11.444	13070	4779		7	17.1032
	17	12.478	47039	19295		8	61.5531
	23	13.434	13628	4532		9	17.8329
	27	13.975	23227	9168	V	10	30.394
	47	16.798	20100	9266		11	26.3016
	50	17.402	15854	5792		12	20.7454
	60	19.331	10930	4866		13	14.3029
	77	24.341	379333	163359		14	496.3795
	80	27.469	16055	5649		15	21.0082
TOTAL			1252481	291798			1638.9428

NAME ※

① ※ NAMEはGCピーク
 の各ピークを示す。

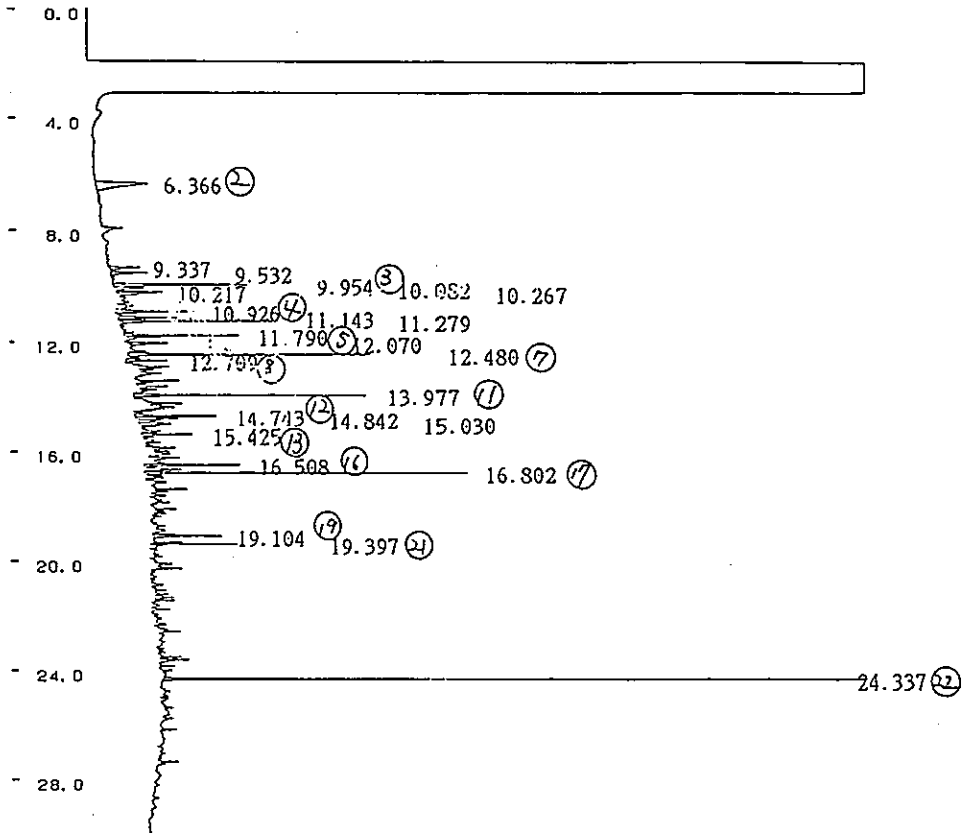
- ③
- ④
- ⑤
- ⑥
- ⑦
- ⑧
- ⑨
- ⑩
- ⑪
- ⑫
- ⑬
- ⑭
- ⑮

図-56 複合系浸出試験タイプ-I, 浸出日数56dのGC分析結果

PNC TN8410 95-202

試料 D-7/ME
 装置 島津GC-17A
 カラム DB-5 0.25mm*30m
 温度 100C→300C(10min.)(8C/min.)

CHROMATOPAC C-R7A CH=1 REPORT No.=8 7071=P:CHRMI.C09 94/09/02 14:39:40



** 定量計算結果 **

CH	PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	1	6.366	43191	4280		1	97.5618	(2)
	3	9.337	11261	2628		2	25.4375	
	4	9.532	11472	3102		3	25.9146	
	5	9.954	39401	11238		4	89.0025	(3)
	6	10.082	11239	2494	V	5	25.3883	
	7	10.217	11212	3818	V	6	25.3264	
	8	10.267	12417	3183	V	7	28.0474	
	11	10.926	23549	6510	V	8	53.1934	(4)
	12	11.143	16670	4834		9	37.6544	
	13	11.279	36380	12997		10	82.178	
	15	11.79	26765	9546		11	60.459	(5)
	18	12.07	13738	3300		12	31.0328	
	20	12.48	51538	20413		13	116.4172	(7)
	22	12.709	11677	3454	V	14	26.3777	(8)
	36	13.977	54155	19565	V	15	122.3298	(9)
	42	14.743	23072	6772	V	16	52.1157	(10)
	43	14.842	12998	3463	V	17	29.3612	
	46	15.03	12743	2707	V	18	28.785	
	50	15.425	12008	4208	V	19	27.1245	(13)
	64	16.508	20358	8035	V	20	45.9849	(16)
	67	16.802	59257	26768	V	21	133.8538	(17)
	86	19.104	14983	5856	V	22	33.845	(18)
	89	19.397	15366	7202	V	23	34.7088	(19)
	114	24.337	138517	62796		24	312.8917	(24)

NAME *

(3) ※ NAMEはGCピークの各ピークを示す。

TOTAL 683968 239168 1544.9906

図-57 複合系浸出試験タイプ-I, 浸出回数91dのGC分析結果

TIC Data File: IE09FR 12-SEP-94 17:40
 Sample: D-3/ME FR-T400618
 Scan# 1 to 1803(1803) RT 0'00" to 30'00"(30'00") EI(Pos.) Lv 0.00
 Operator: Analytical

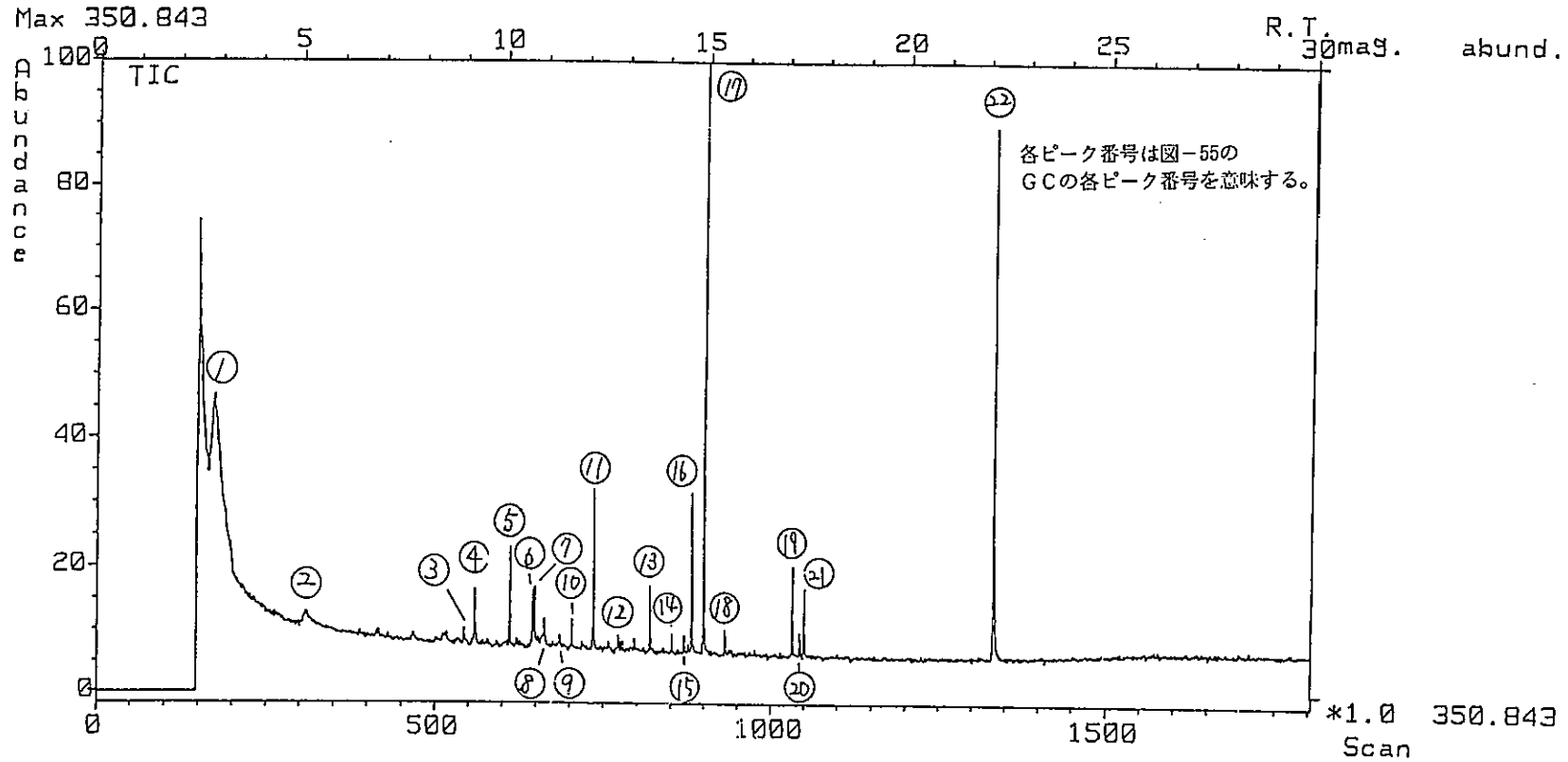


図-58 複合系浸出試験タイプ-I, 浸出日数28dのGC/MS分析結果

TIC Data File: IE09FR;3 12-SEP-94 17:40
Sample: D-3/ME FR-T400618
Scan# 1 to 1150(1003) RT 0'00" to 19'08"(30'00") EI(Pos.) Lv 0.00
Operator: Analytical

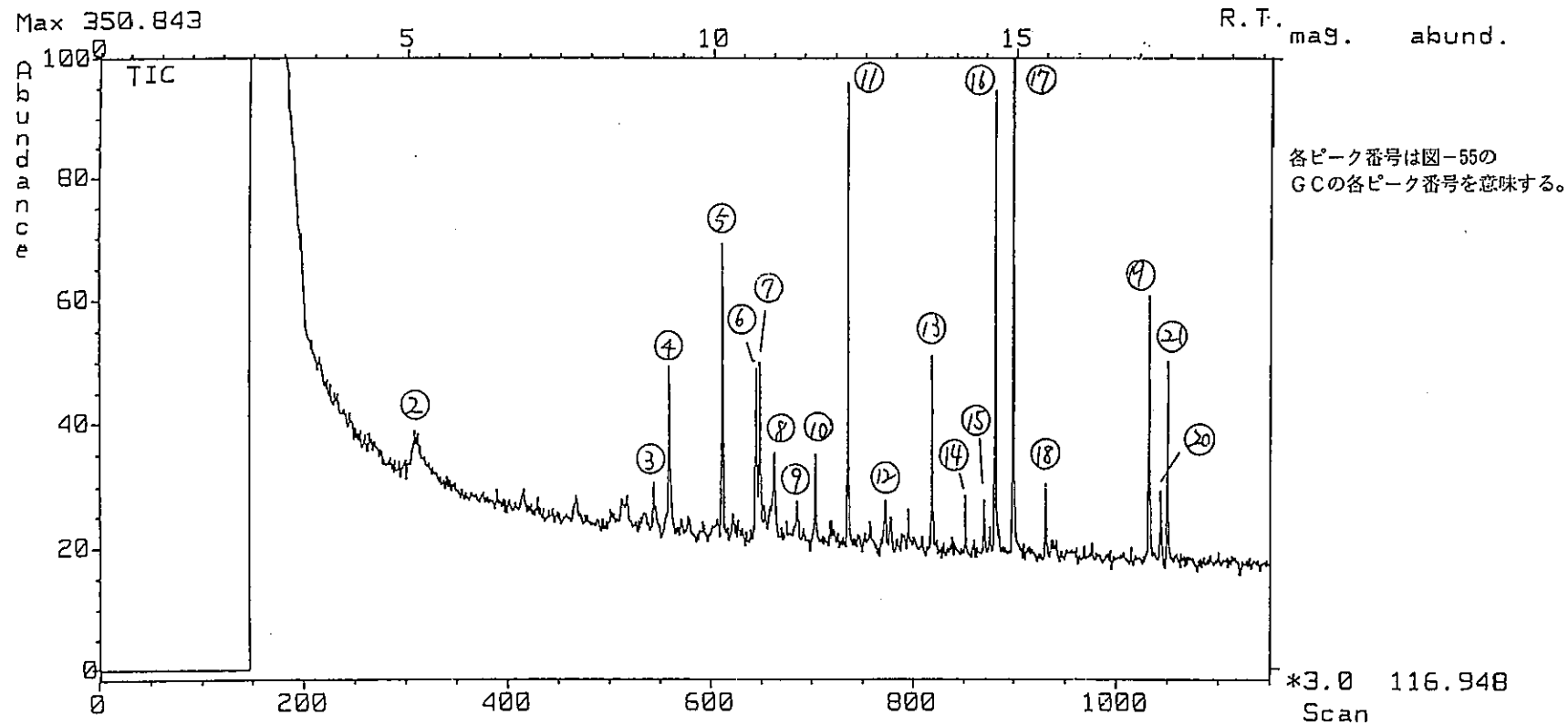
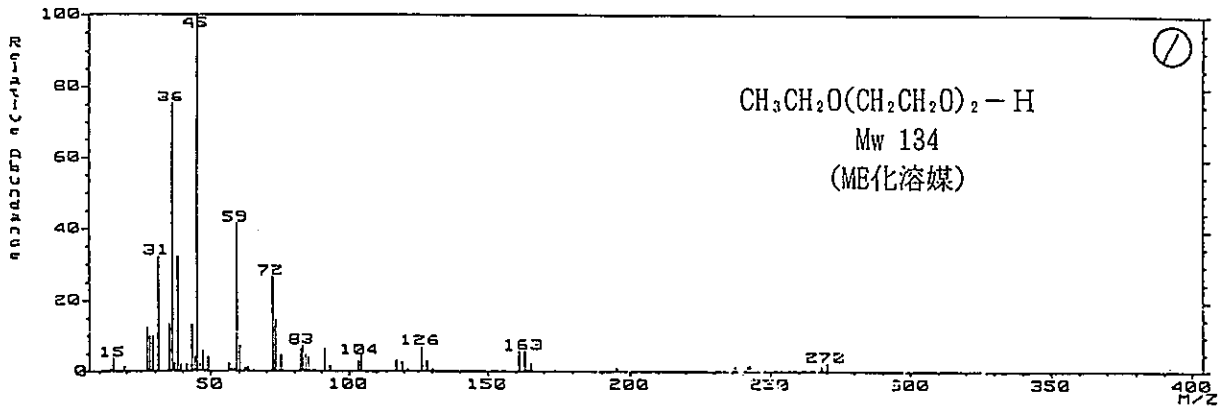
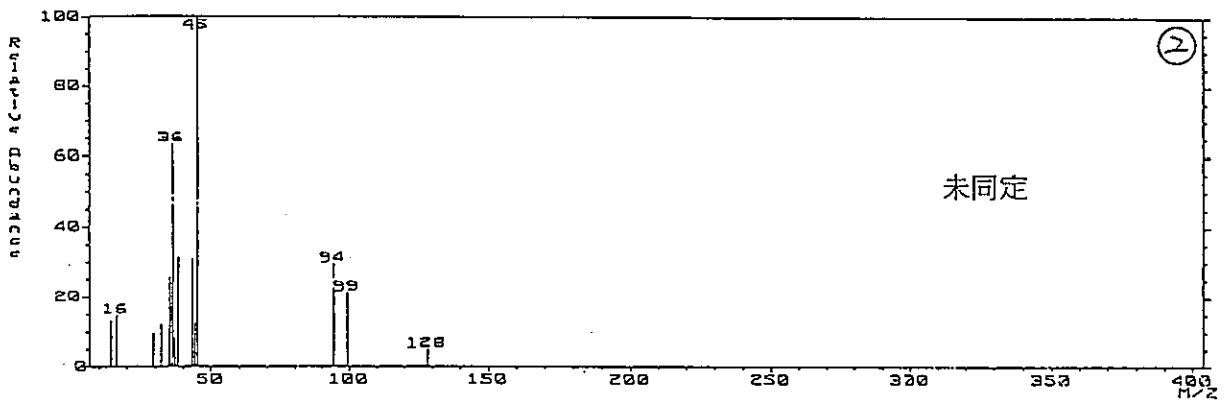


図-59 複合系浸出試験タイプ-I, 浸出日数28dのGC/MS拡大図

MASS SPECTRUM Data File: IE09FR 12-SEP-94 17:40
 (174) (2006) [coeff. 1.000] BP: m/z 45.0000 Int. 21.1594 LV 0.00



MASS SPECTRUM Data File: IE09FR 12-SEP-94 17:40
 (510) (1908) [coeff. 1.000] BP: m/z 45.0000 Int. 1.5426 LV 0.00



MASS SPECTRUM Data File: IE09FR 12-SEP-94 17:40
 (543) (599) [coeff. 1.000] BP: m/z 163.0000 Int. 3.9458 LV 0.00

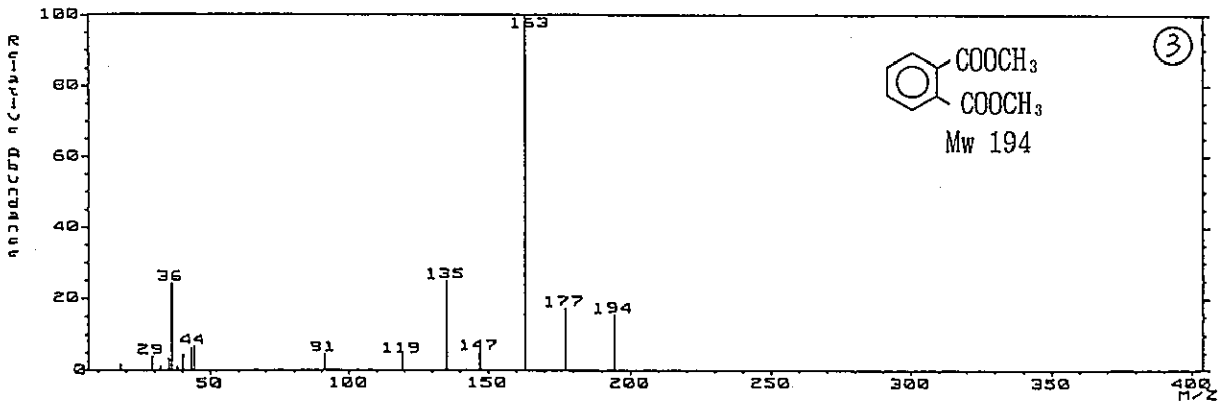
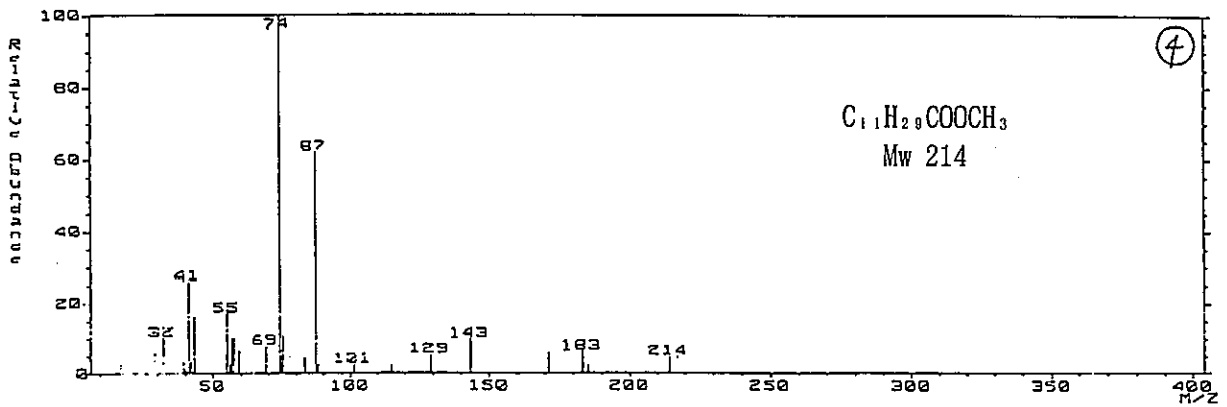


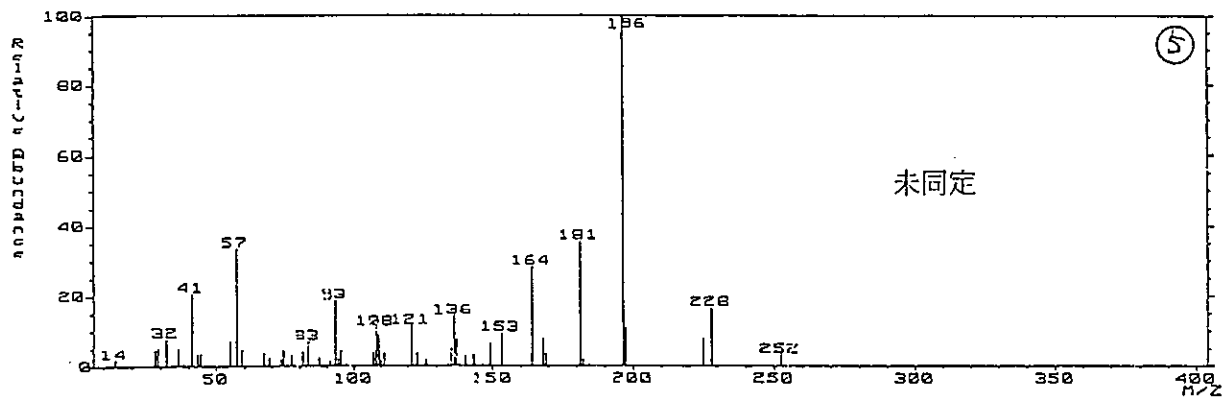
図-60 複合系浸出試験タイプ-I, 浸出日数28dのGC/MS,
 成分①, ②, ③のマスペクトル

PNC TN8410 95-202

MASS SPECTRUM Data File: IE09FR 12-SEP-94 17:40
 Sample: 3/ME FR-T400618 GC 139.3e BP: m/z 74.0000 Int. 9.2948 LV 0.00
 Scan# (56) Int (565) [coef. 1.00]



MASS SPECTRUM Data File: IE09FR 12-SEP-94 17:40
 Sample: 3/ME FR-T400618 GC 145.5e BP: m/z 196.0000 Int. 11.0702 LV 0.00
 Scan# (610) Int (607) [coef. 1.00]



MASS SPECTRUM Data File: IE09FR 12-SEP-94 17:40
 Sample: 3/ME FR-T400618 GC 150.3e BP: m/z 217.0000 Int. 4.7484 LV 0.00
 Scan# (644) Int (640) [coef. 1.00]

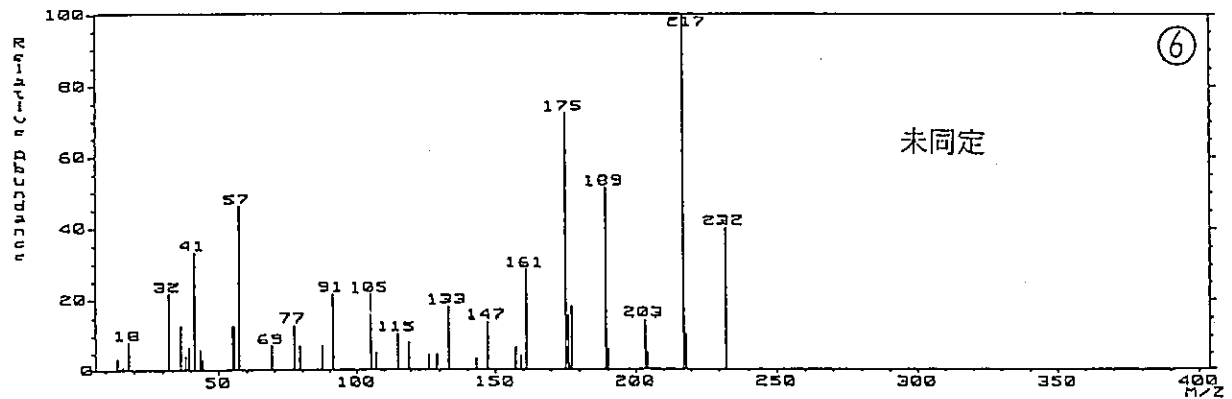
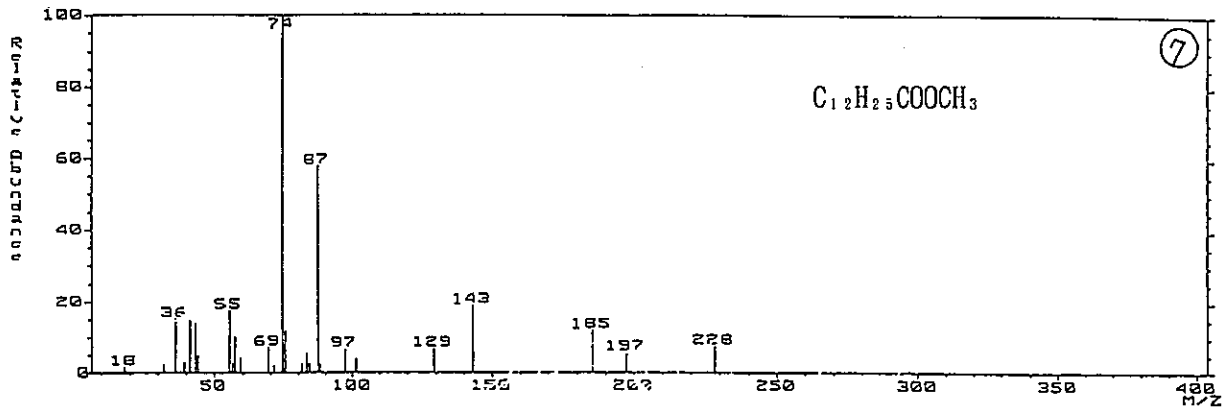


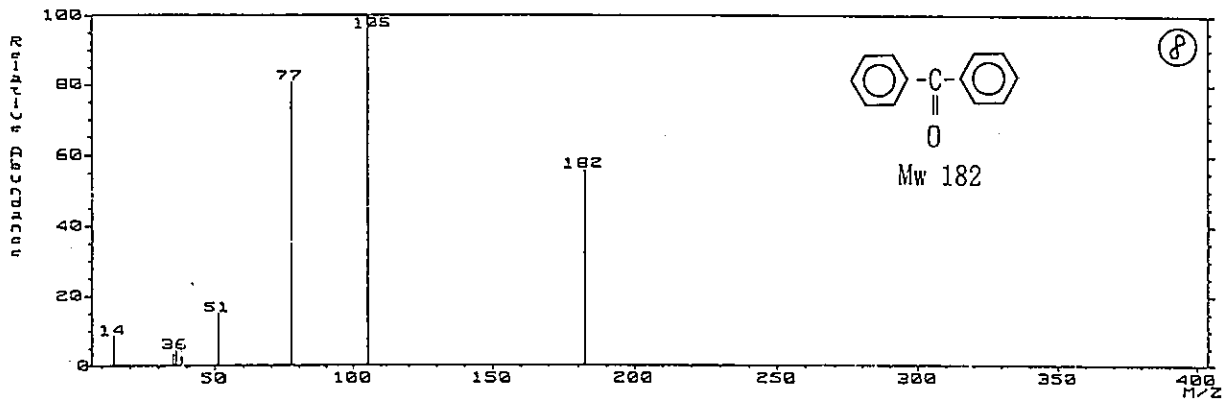
図-61 複合系浸出試験タイプ-I, 浸出日数28dのGC/MS,
成分④, ⑤, ⑥のマススペクトル

PNC TN8410 95-202

MASS SPECTRUM Data File: I009FR 12-SEP-94 17:40
 RT: 153.75 GC 153.75 BP: m/z 74.0000 Int. 9.3368 LV 0.00
 Scan # (647) (651) [coeff. 1.00]



MASS SPECTRUM Data File: I009FR 12-SEP-94 17:40
 RT: 153.16 GC 153.16 BP: m/z 105.0000 Int. 3.2623 LV 0.00
 Scan # (663) (667) [coeff. 1.00]



MASS SPECTRUM Data File: I009FR 12-SEP-94 17:40
 RT: 156.46 GC 156.46 BP: m/z 57.0000 Int. 1.3442 LV 0.00
 Scan # (685) (681) [coeff. 1.00]

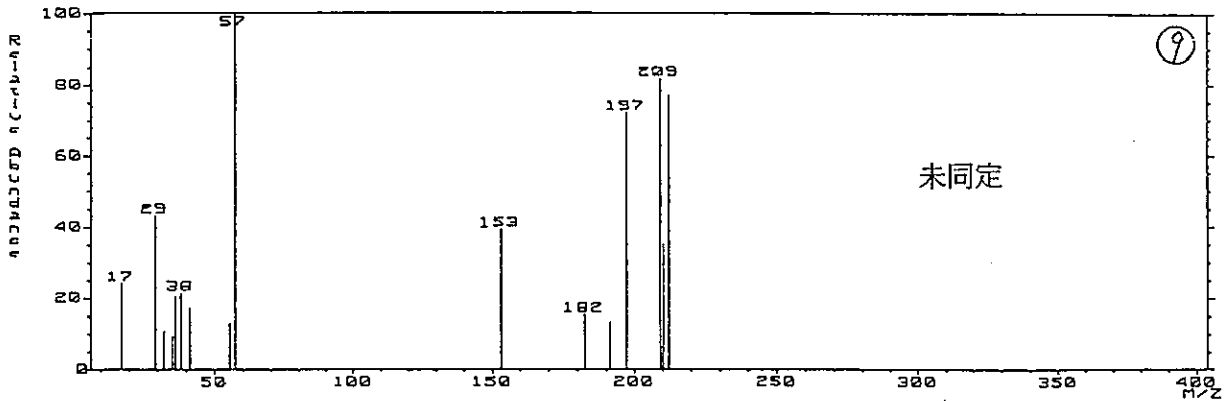
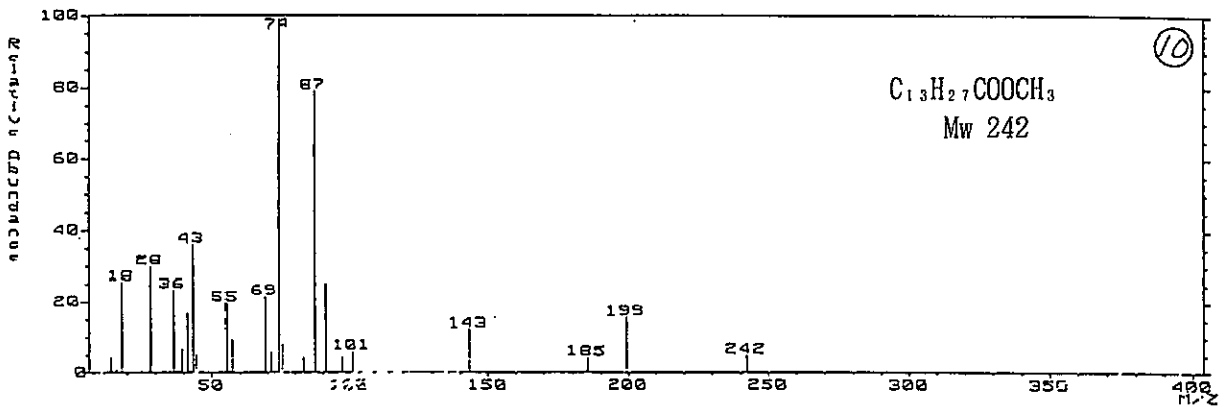
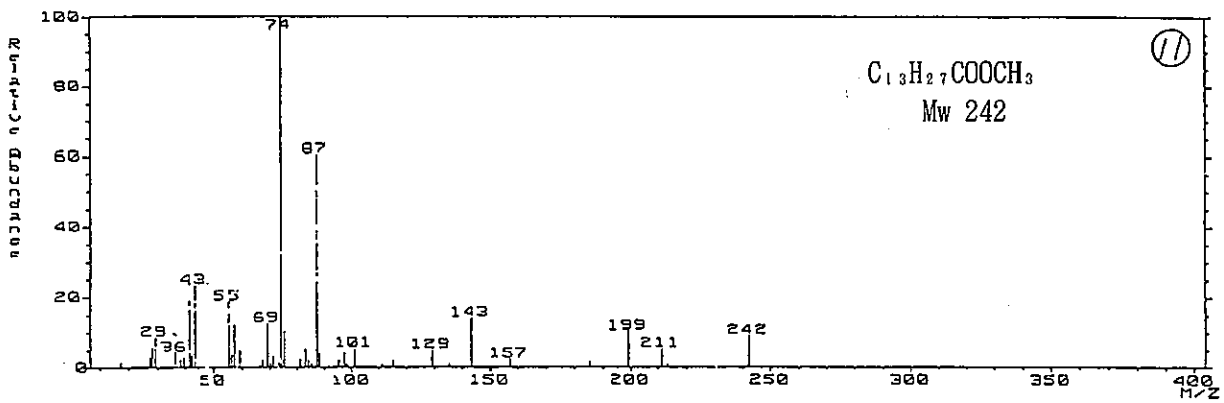


図-62 複合系浸出試験タイプ-I, 浸出日数28dのGC/MS,
 成分⑦, ⑧, ⑨のマススペクトル

MASS SPECTRUM Data File: IE09FR 12-SEP-94 17:40
 NO.: 50137 ME (FR-T40018) BP: m/z 74.0000 Int. 4.0313 LV 0.00
 # (703) - (709) (ref. 1.00)



MASS SPECTRUM Data File: IE09FR 12-SEP-94 17:40
 NO.: 50137 ME (FR-T40018) BP: m/z 74.0000 Int. 22.6791 LV 0.00
 # (705) - (751) (ref. 1.00)



MASS SPECTRUM Data File: IE09FR 12-SEP-94 17:40
 NO.: 50137 ME (FR-T40018) BP: m/z 28.0000 Int. 2.8137 LV 0.00
 # (772) - (768) (ref. 1.00)

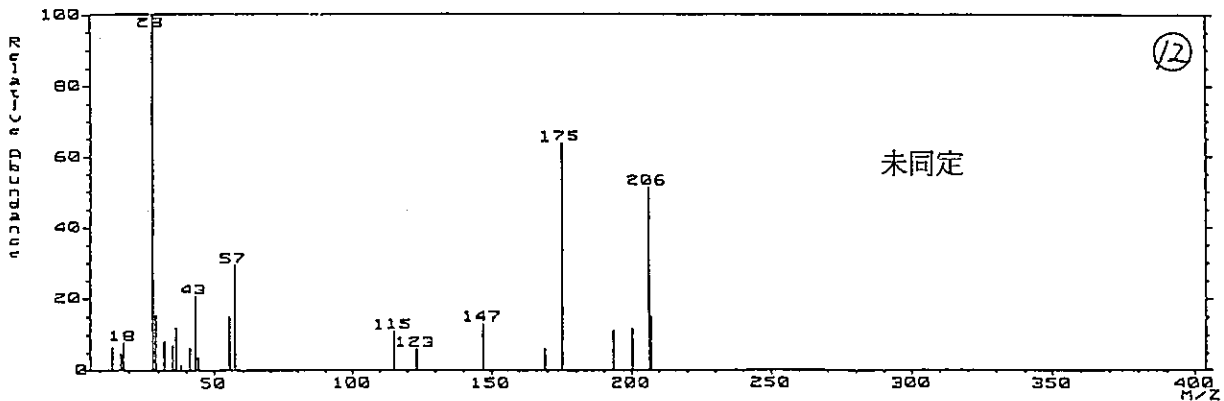
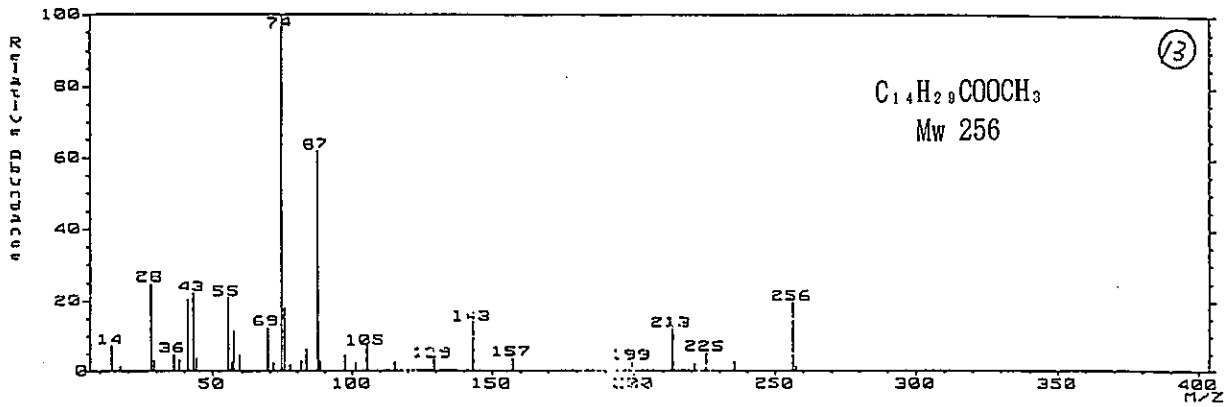
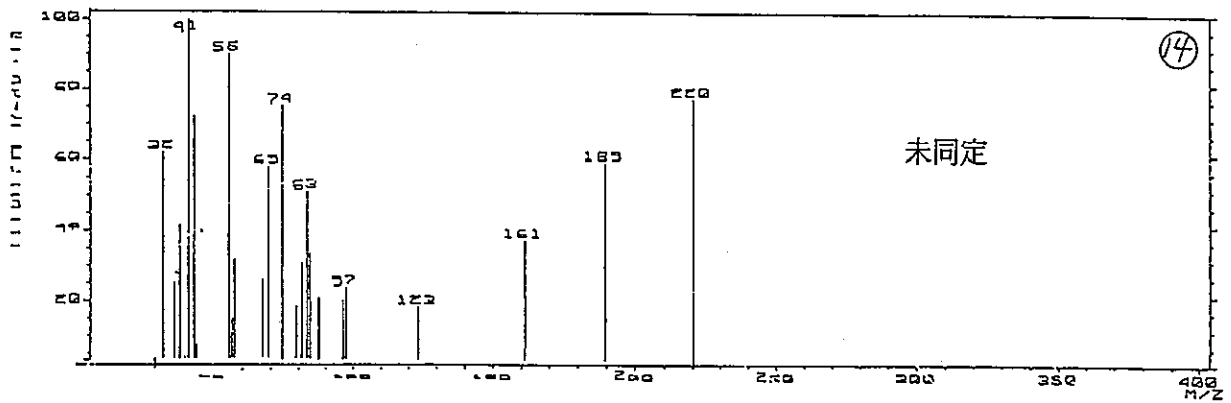


図-63 複合系浸出試験タイプ-I, 浸出日数28dのGC/MS,
 成分⑩, ⑪, ⑫のマススペクトル

DATA SPECTRUM Data File: I005FR 12-SEP-94 17:40
 UN: D-NAME FR-T400610
 (010) (010) [coef. 1.00] 176.16 BP: m/z 74.0000 Int. 9.4863 LV 0.00



DATA SPECTRUM Data File: I005FR 12-SEP-94 17:40
 UN: D-NAME FR-T400610
 (070) (067) [coef. 1.00] 161.16 BP: m/z 41.0000 Int. 1.0940 LV 0.00



DATA SPECTRUM Data File: I005FR 12-SEP-94 17:40
 UN: D-NAME FR-T400610
 (070) (067) [coef. 1.00] 163.36 BP: m/z 74.0000 Int. 2.3879 LV 0.00

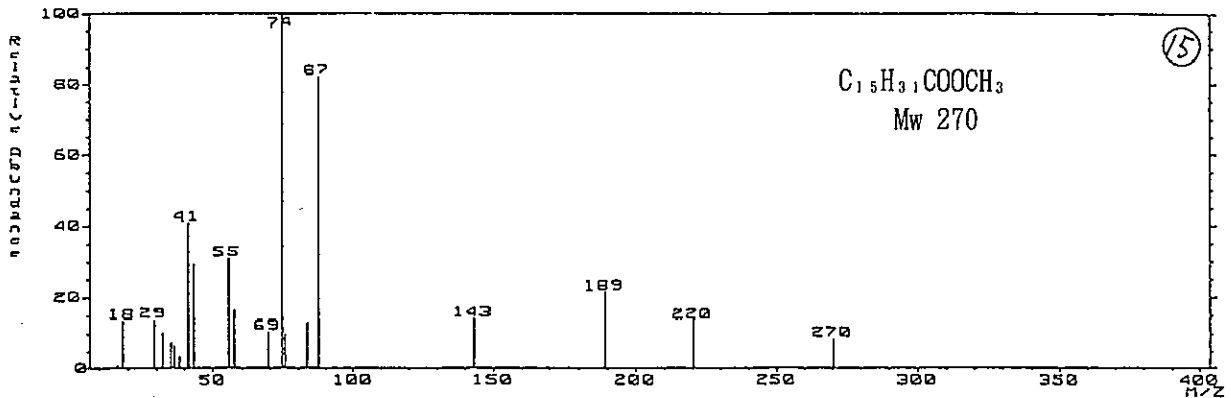
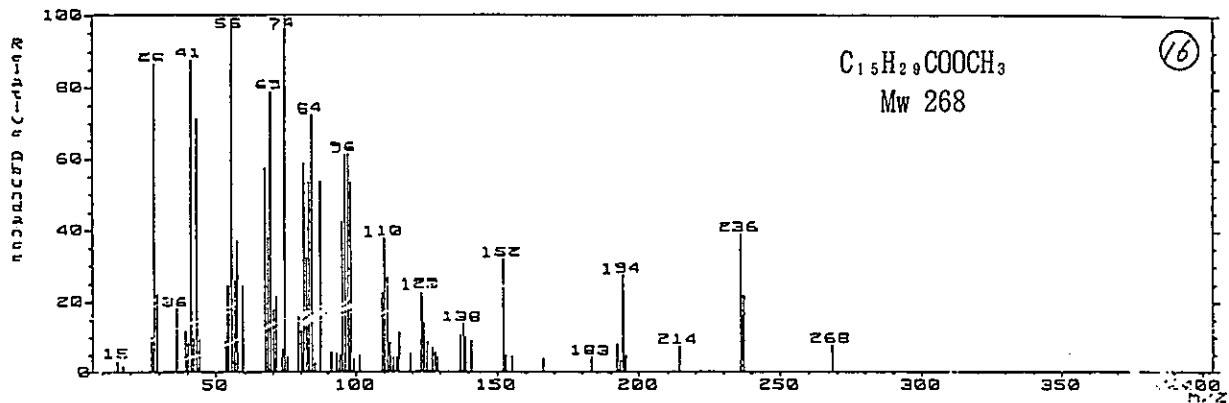
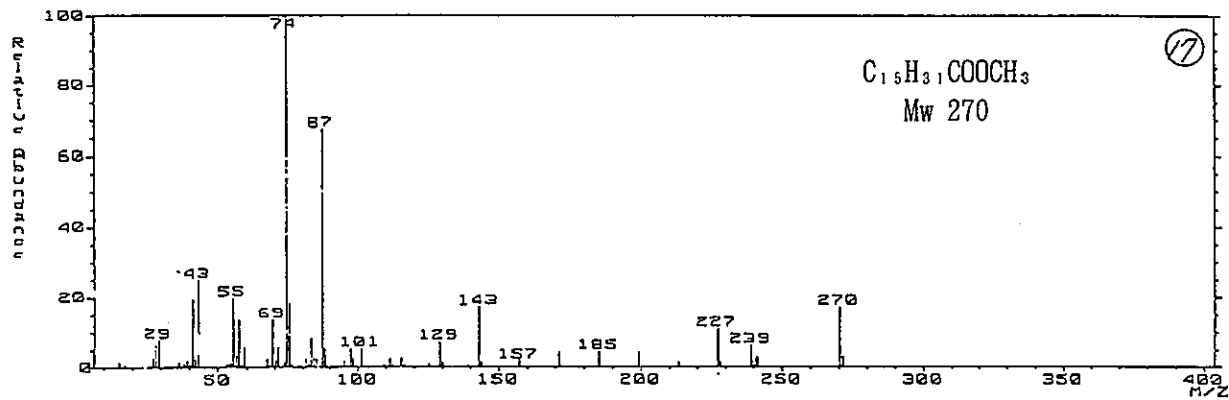


図-64 複合系浸出試験タイプ-I, 浸出日数28dのGC/MS,
成分⑬, ⑭, ⑮のマススペクトル

020013 MASS SPECTRUM Data File: I009FR 12-SEP-94 17:40
 #101 (0001) (77) (400618) GC 185.55 BP: m/z 74.0000 Int. 4.9026 LV 0.00
 #101 (0001) (8795) [coeff. 1.00]



020013 MASS SPECTRUM Data File: I009FR 12-SEP-94 17:40
 #101 (0001) (77) (400618) GC 188.25 BP: m/z 74.0000 Int. 70.8984 LV 0.00
 #101 (0001) (8995) [coeff. 1.00]



020013 MASS SPECTRUM Data File: I009FR 12-SEP-94 17:40
 #101 (0001) (77) (400618) GC 193.00 BP: m/z 149.0000 Int. 8.8851 LV 0.00
 #101 (0001) (9265) [coeff. 1.00]

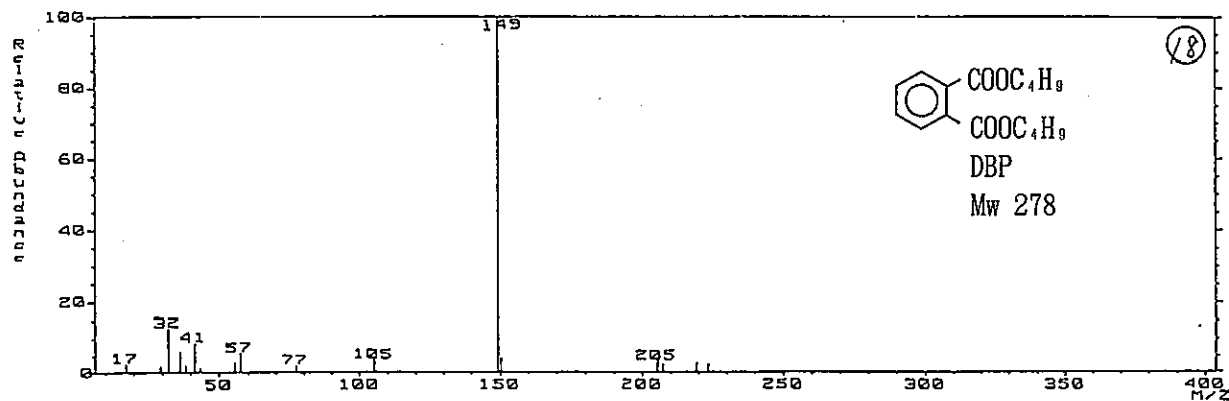
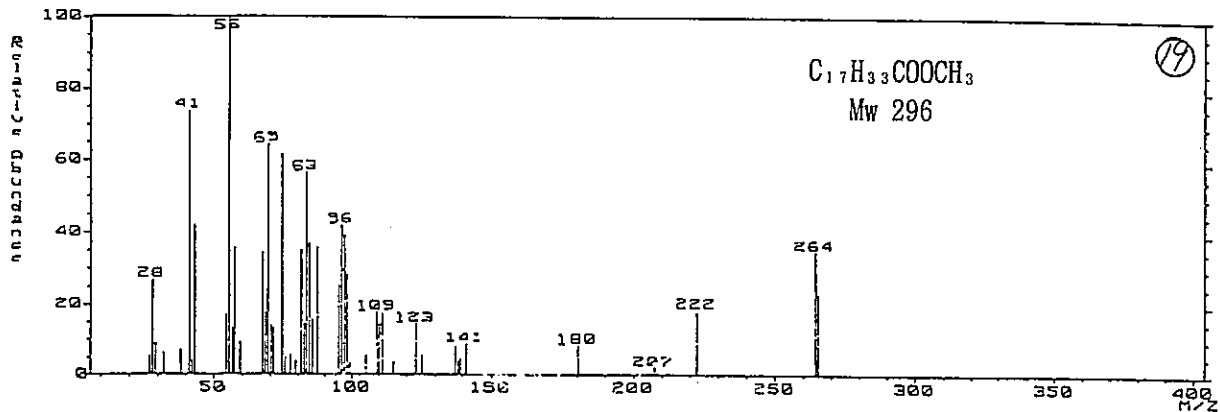
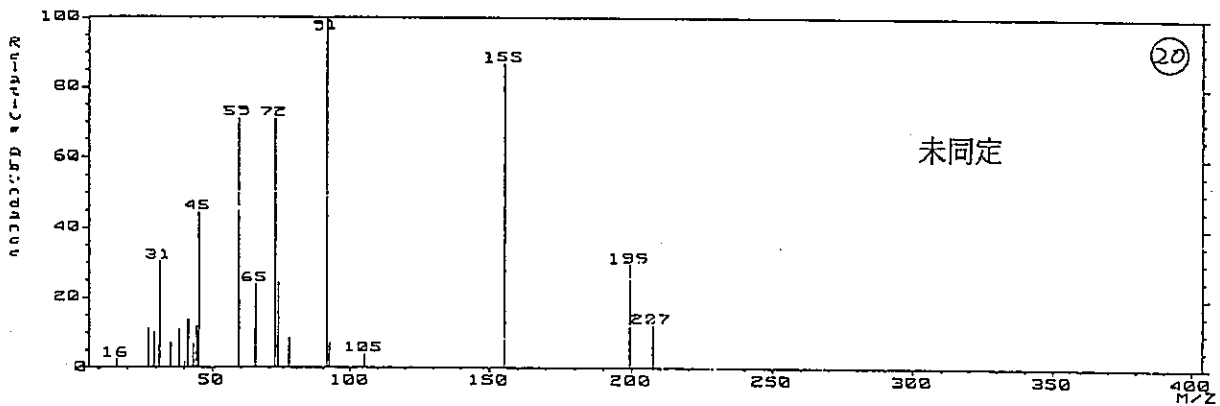


図-65 複合系浸出試験タイプ-I, 浸出日数28dのGC/MS,
 成分⑩, ⑪, ⑬のマススペクトル

MASS SPECTRUM Data File: IE09FR 12-SEP-94 17:40
 (1032) (1029) (1029) GC 208.30 BP: m/z 55.0000 Int. 4.4372 LV 0.00
 (coeff. 1.00)



MASS SPECTRUM Data File: IE09FR 12-SEP-94 17:40
 (1043) (1048) (1048) GC 210.80 BP: m/z 91.0000 Int. 2.3437 LV 0.00
 (coeff. 1.00)



MASS SPECTRUM Data File: IE09FR 12-SEP-94 17:40
 (1250) (1054) (1054) GC 211.00 BP: m/z 74.0000 Int. 8.7920 LV 0.00
 (coeff. 1.00)

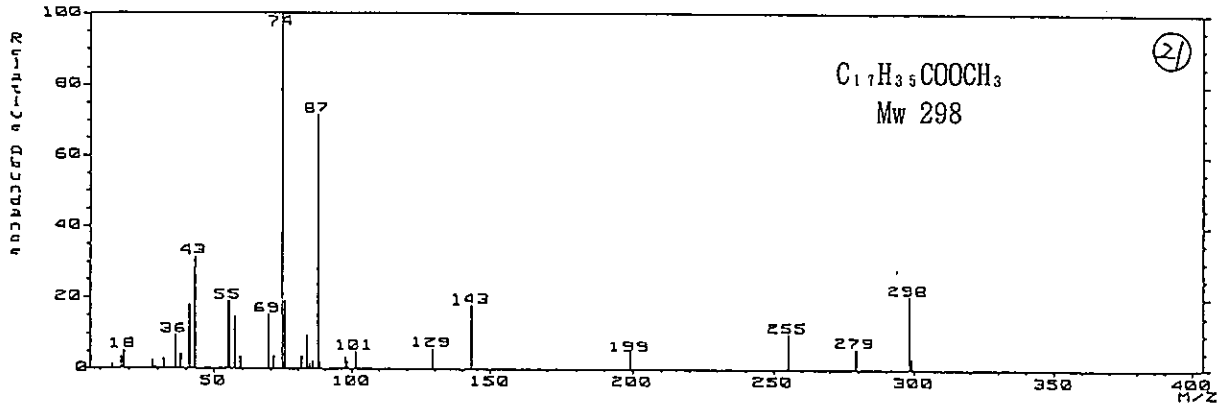


図-66 複合系浸出試験タイプI, 浸出日数28dのGC/MS, 成分⑱, ⑳, ㉑のマススペクトル

MASS SPECTRUM Data File: IE29FR 12-SEP-94 17:40
FR-T4000 (1327) (1327) (1327) 254.56 BP; m/z 149.0000 Int. 85.5957 LJ 0.00
Scan# (1332) - (1327) (1327) (1327)

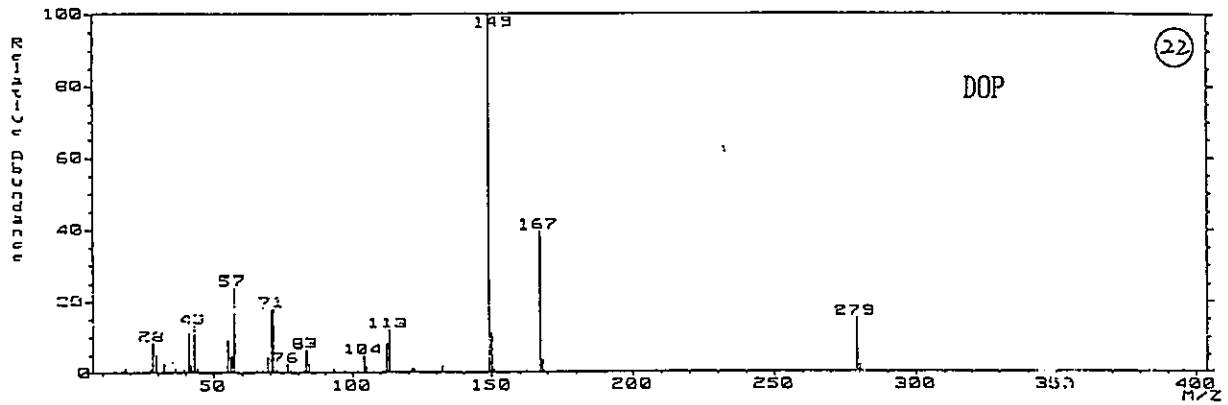
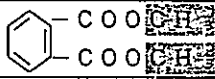
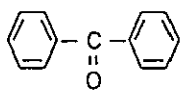


図-67 複合系浸出試験タイプ-I, 浸出日数28dのGC/MS,
成分②のマススペクトル

表-6 複合系浸出試験タイプI, 浸出日数28d 浸出液中の可溶性有機成分
 <複合系タイプIのGC/MS 同定結果(1)>

ピーク ※	同定成分	試料中濃度		
		28d	56d	91d
1	カルピトール (ME 化溶媒)	320	760	
2	未同定	90		100
3		30	30	90
4	$C_{11}H_{23}COO-CH_3$	40	30	50
5	未同定	30		60
6	未同定			
7	$C_{12}H_{25}COO-CH_3$	60	60	120
8				30
9	未同定			
10	$C_{13}H_{27}COO-CH_3$	20	20	
11	$C_{13}H_{27}COO-CH_3$	60	30	120
12	未同定	20		50
13	$C_{14}H_{29}COO-CH_3$	30		30
14	未同定			
15	$C_{15}H_{31}COO-CH_3$			
16	$C_{15}H_{29}COO-CH_3$	70		50
17	$C_{15}H_{31}COO-CH_3$	170	30	130
18	DBP		20	
19	$C_{17}H_{33}COO-CH_3$	80		30
20	未同定	20	10	
21	$C_{17}H_{35}COO-CH_3$	30		30
22	DOP	240	500	310

(単位 $10^{-9}kg/kg$)

表中の試料中濃度の空欄部は $10 \times 10^{-9}kg/kg$ 未満である。

-CH₃はメチルエステル化されたと思われるもの。

試料中には-Hとして存在していると推測される。

※ ピーク番号は図-60~図-67に示されるピークを示す。

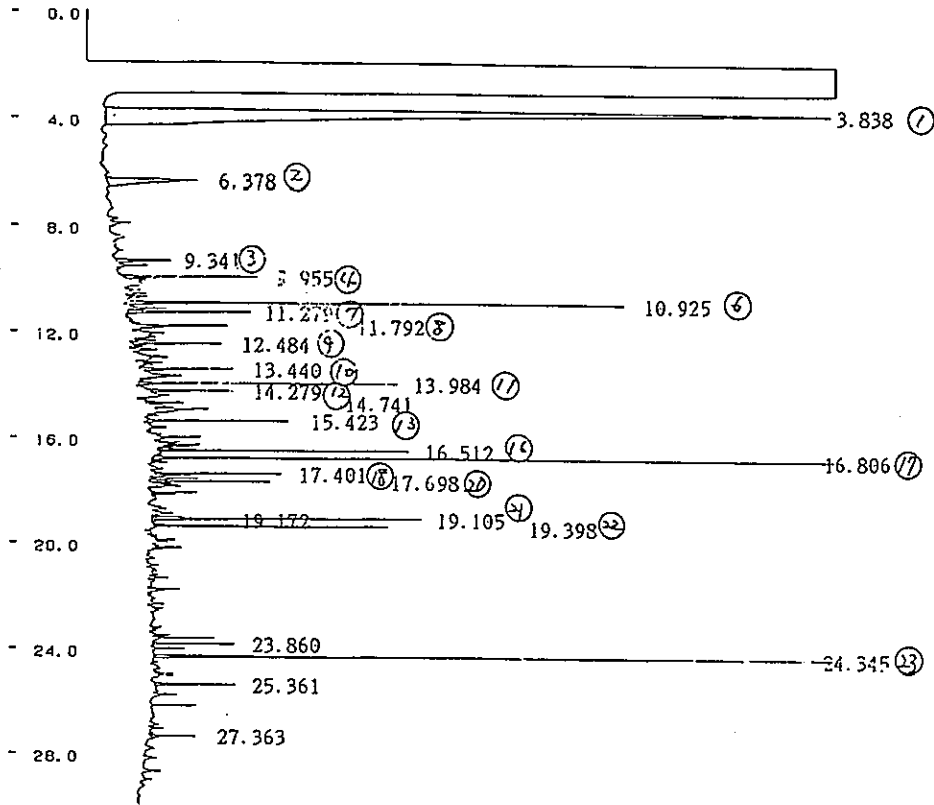
表-6 複合系浸出試験タイプI, 浸出日数28 d 浸出液中の可溶性有機成分の同定成分名

ピークNo.	同定成分名
1	Ethylcarbitol
3	Phtalicacid
4	Dodecanoic acid
7	Tridecanoicacid
8	Benzophenone
10	Tetradecanoicacid
11	Tetradecanoicacid
13	Pentadecanoicacid
15	Hexadecanoic acid
16	Hexadecenoic acid
17	Hexadecanoic acid
18	Dibutylphthalate
19	Octadecenoic acid
20	Octadecanoic acid
22	Diocetylphthalate

PNC TN8410 95-202

試料 D-Na-4,6/ME
 装置 島津GC-17A
 カラム DB-5 0.25mm*30m
 温度 100C→300C(10min.)(8C/min.)

CHROMATOPAC C-R7A CH=1 REPORT No.=9 7071=P:0CHRM1.C10 94/09/02 15:23:02



**** 定量計算結果 ****

CH	PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	1	3.838	1051349	61972		1	793.1713	①
	2	6.378	72736	7682		2	54.8745	②
	3	9.341	18603	4684		3	14.0343	③
	4	9.955	38941	11295		4	29.3786	④
	5	10.925	124620	42271		5	94.0176	⑤
	7	11.279	30641	10454		6	23.1163	⑦
	8	11.792	24394	7623		7	18.4038	⑧
	12	12.484	17709	7565		8	13.36	⑨
	16	13.44	21503	7897		9	16.2227	⑩
	19	13.984	51189	21977		10	38.6183	⑪
	20	14.279	17412	6879		11	13.1362	⑫
	21	14.741	11841	3111		12	8.9335	⑬
	26	15.423	26565	12039		13	20.0416	⑭
	33	16.512	43518	21337	V	14	32.8312	⑮
	35	16.806	176763	87684		15	133.3554	⑯
	36	17.401	24170	10735		16	18.2348	⑰
	39	17.698	21877	10146	V	17	16.5043	⑱
	46	19.105	53713	22953	V	18	40.5229	㉑
	47	19.172	14822	6399	V	19	11.1818	㉒
	48	19.398	39825	19969		20	30.0456	㉓
	54	23.86	16948	6927		21	12.7863	㉔
	56	24.345	477066	204280		22	359.914	㉕
	57	25.361	20221	6731		23	15.255	
	60	27.363	11551	3700		24	8.7141	
TOTAL			2407975	606359			1816.6528	

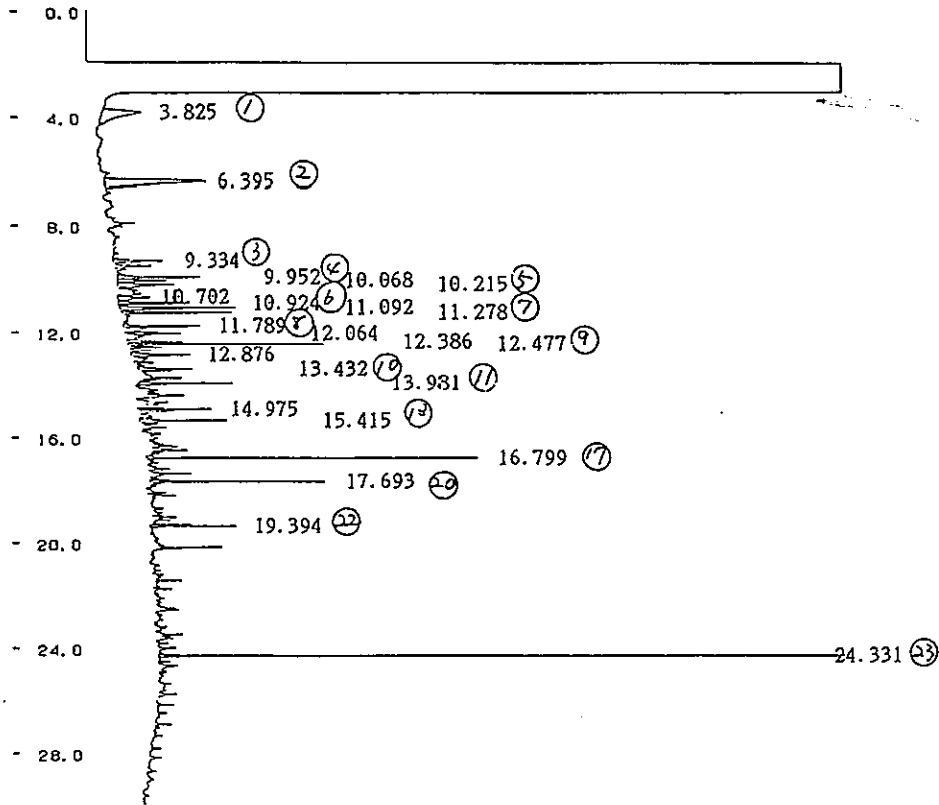
※ NAMEはGCピーク
 の各ピークを示す。

図-68 複合系浸出試験タイプ-II, 浸出日数56dのGC分析結果

PNC TN8410 95-202

試料 U-Na-7/ME
 装置 島津GC-17A
 カラム DB-5 0.25mm*30m
 温度 100C-->300C(10min.)(8C/min.)

CHROMATOPAC C-R7A CH=1 REPORT No.=10 7071=P:GCHRM1.C11 94/09/02 16:06:42



** 定量計算結果 **

CH	PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	1	3.825	55459	3438		1	107.0842	①
	3	6.395	95220	8729		2	183.8587	②
	7	9.334	19924	4277		3	38.4715	③
	11	9.952	28703	7062	V	4	55.4219	④
	12	10.068	20229	4301	V	5	39.0604	⑤
	13	10.215	29715	4988	V	6	57.3756	⑥
	17	10.702	15728	2783	V	7	30.3682	⑦
	18	10.924	21804	5842	V	8	42.1016	⑧
	19	11.092	44593	9988		9	86.1041	⑨
	20	11.278	28379	9475	V	10	54.7953	⑩
	23	11.789	22350	6441	V	11	43.1541	⑪
	27	12.064	15201	4670	V	12	29.3506	⑫
	31	12.386	17279	4649	V	13	33.3638	⑬
	32	12.477	41844	16643	V	14	80.7946	⑭
	35	12.876	22021	4962	V	15	42.5196	⑮
	41	13.432	15671	4532		16	30.2578	⑯
	47	13.981	23219	8123		17	44.8336	⑰
	58	14.975	18313	6233	V	18	35.3595	⑱
	63	15.415	27758	7399	V	19	53.5966	⑲
	79	16.799	59171	28059	V	20	114.2518	㉑
	87	17.693	31406	14938	V	21	60.6411	㉒
	106	19.394	15759	7246	V	22	30.4288	㉓
	149	24.331	131852	59244	V	23	254.5887	㉔
TOTAL			801596	234022			1547.7813	

※ NAMEはGCピーク
 の各ピークを示す。

図-69 複合系浸出試験タイプ-II, 浸出日数91dのGC分析結果

TIC Data File: IE09FR 12-SEP-94 18:38
 Sample: D-Na-4,6/ME FR-T400618
 Scan# 1 to 1803(1803) RT 0'00" to 30'00"(30'00") EI(Pos.) Lv 0.00
 Operator: Analytical

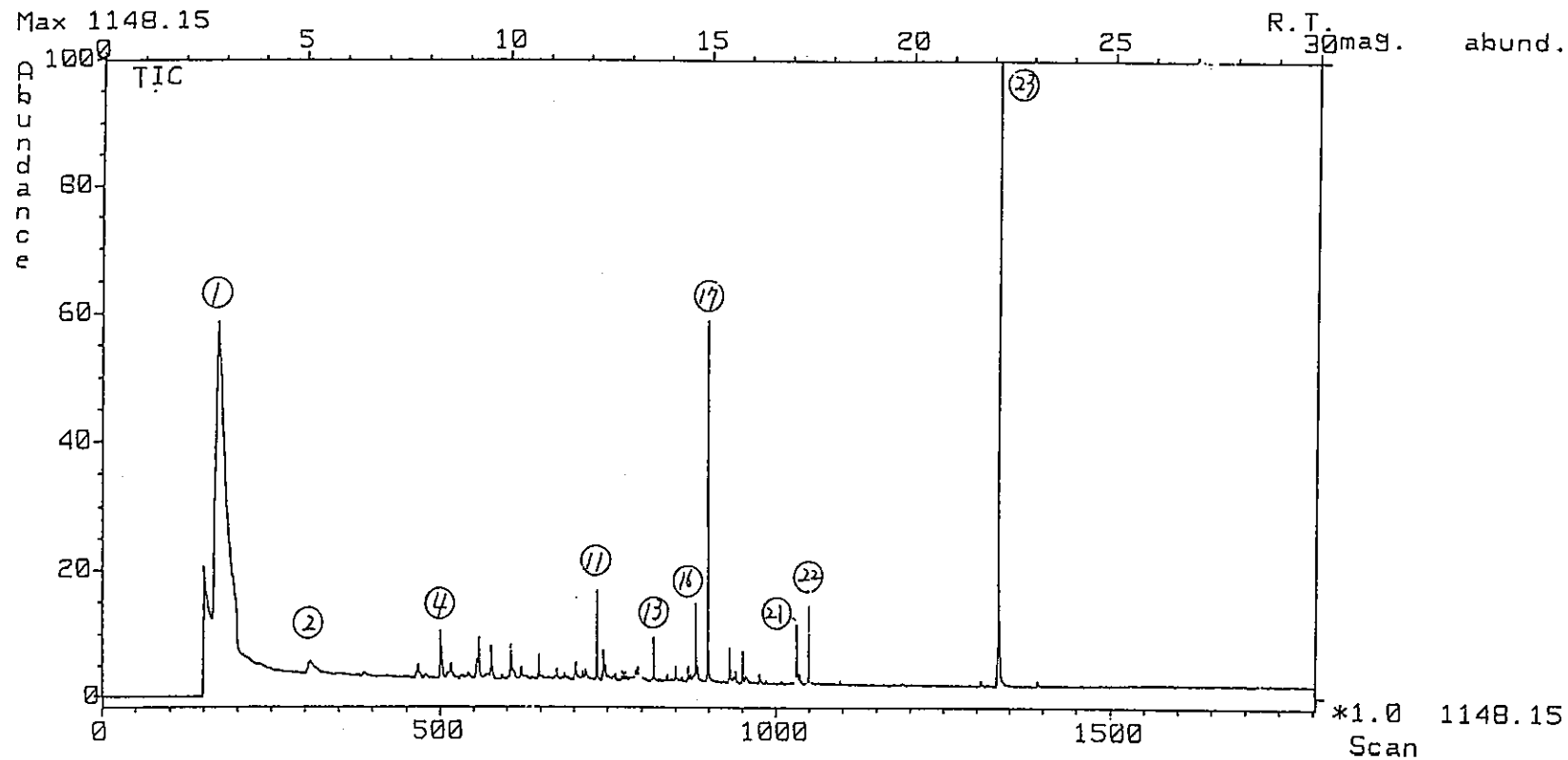


図-70 複合系浸出試験タイプ-II, 浸出日数56dのGC/MS分析結果

TIC Data File: IE09FR;4 12-SEP-94 18:38
 Sample: D-Na-4,6/ME FR-T400618
 Scan# 1 to 1150(1803) RT 0'00" to 19'08"(30'00") EI(Pos.) LV 0.00
 Operator: Analytical

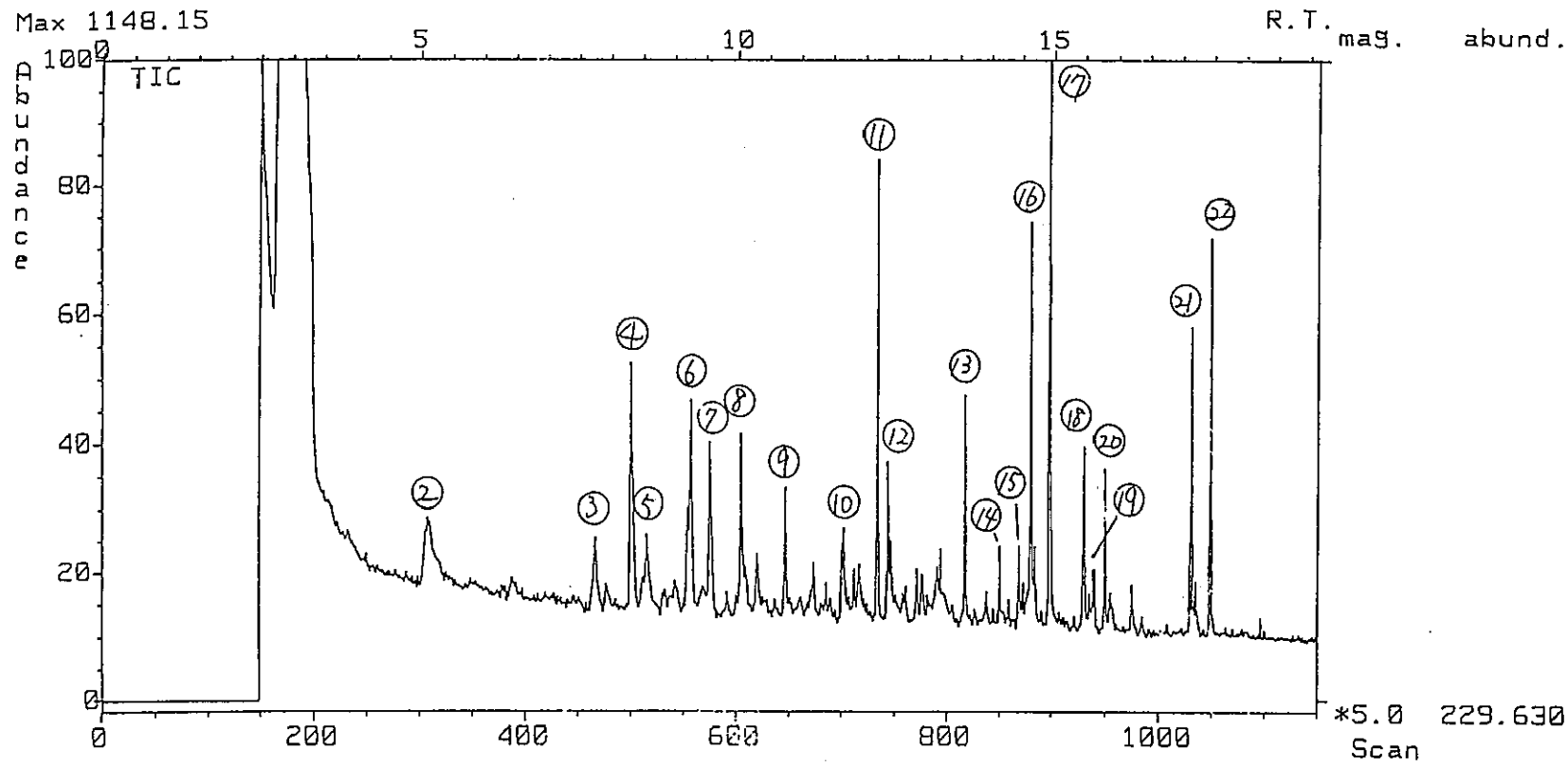
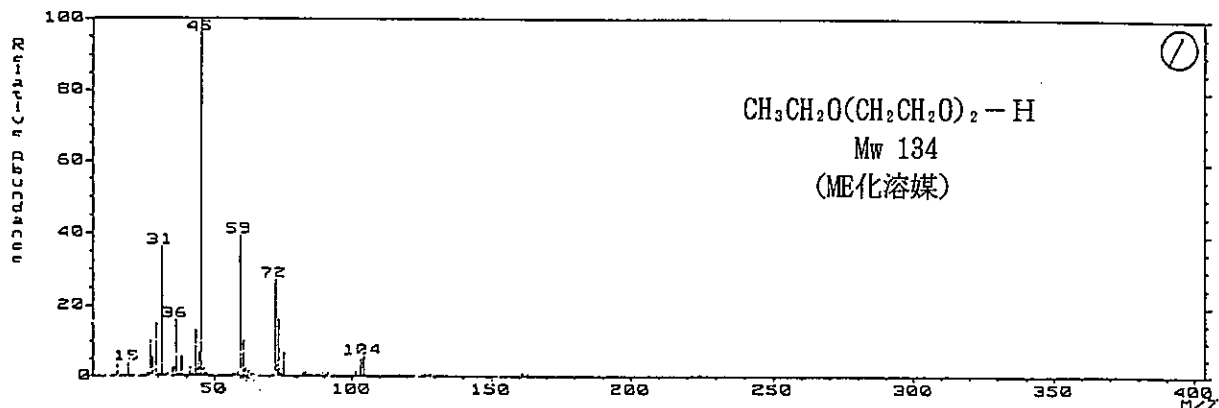
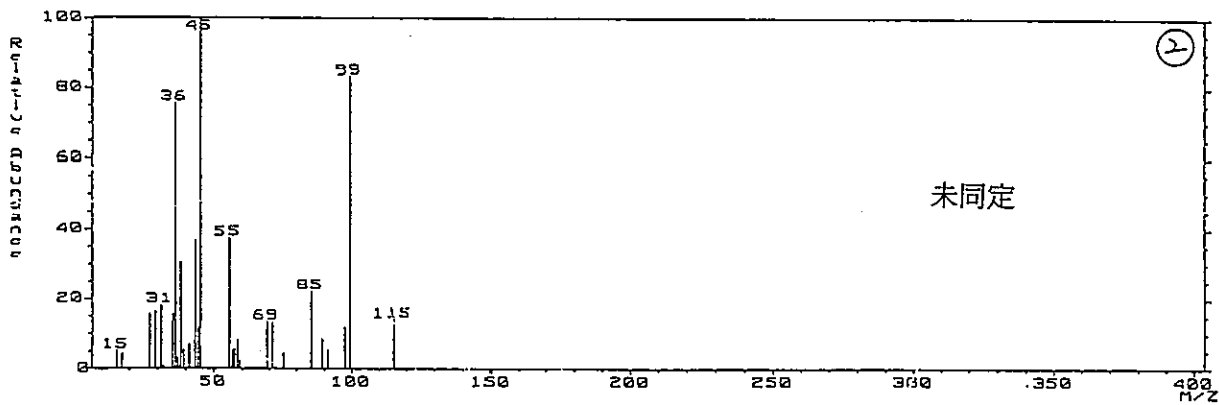


図-71 複合系浸出試験タイプII, 浸出日数56dのGC/MS拡大図

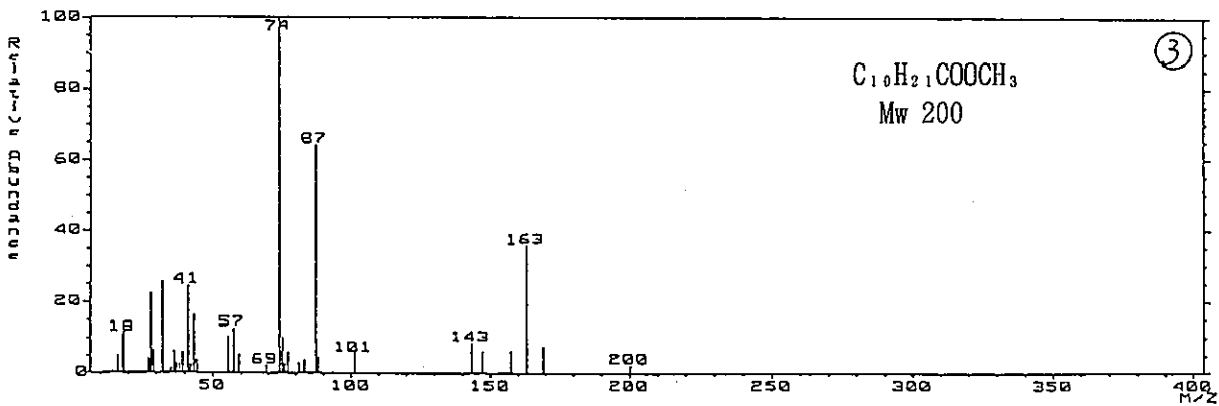
MASS SPECTRUM Data File: IE09FR 12-SEP-94 18:38
 46:11 (PME) FR-TA00618
 # (172) (208) [coeff. 1.00] BP: m/z 45.0000 Int. 170.5705 LV 0.00



MASS SPECTRUM Data File: IE09FR 12-SEP-94 18:38
 46:11 (PME) FR-TA00618
 # (308) (295) [coeff. 1.00] BP: m/z 45.0000 Int. 3.6041 LV 0.00

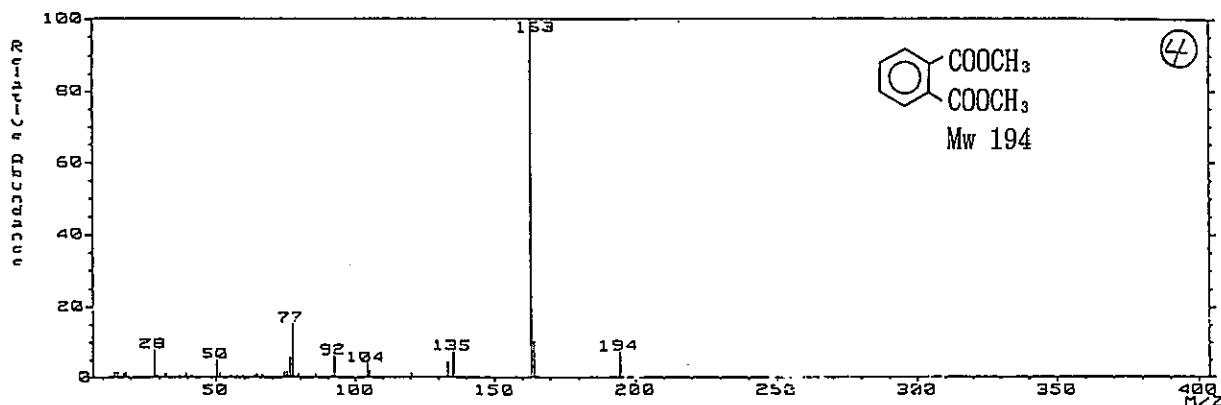


MASS SPECTRUM Data File: IE09FR 12-SEP-94 18:38
 46:11 (PME) FR-TA00618
 # (467) (461) [coeff. 1.00] BP: m/z 74.0000 Int. 6.5124 LV 0.00

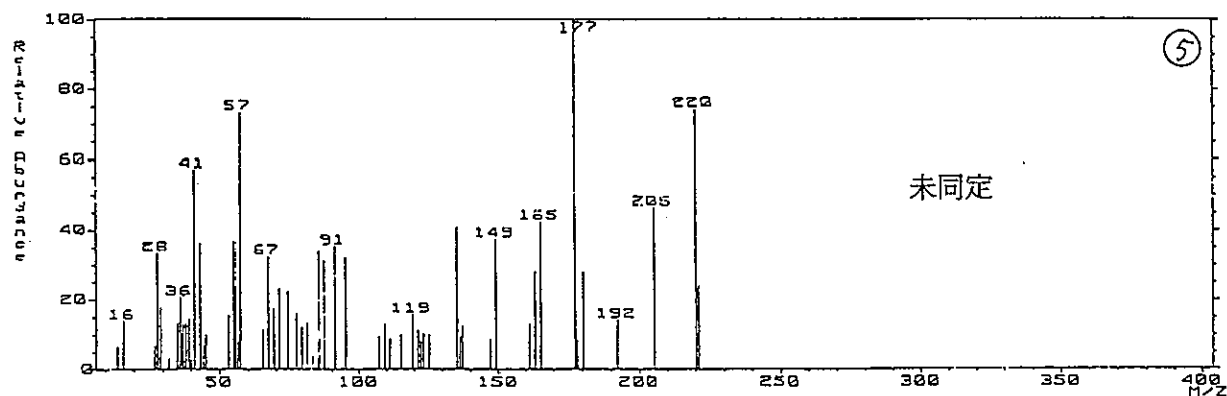


☒-72 複合系浸出試験タイプ-II, 浸出日数56dのGC/MS,
 成分①, ②, ③のマススペクトル

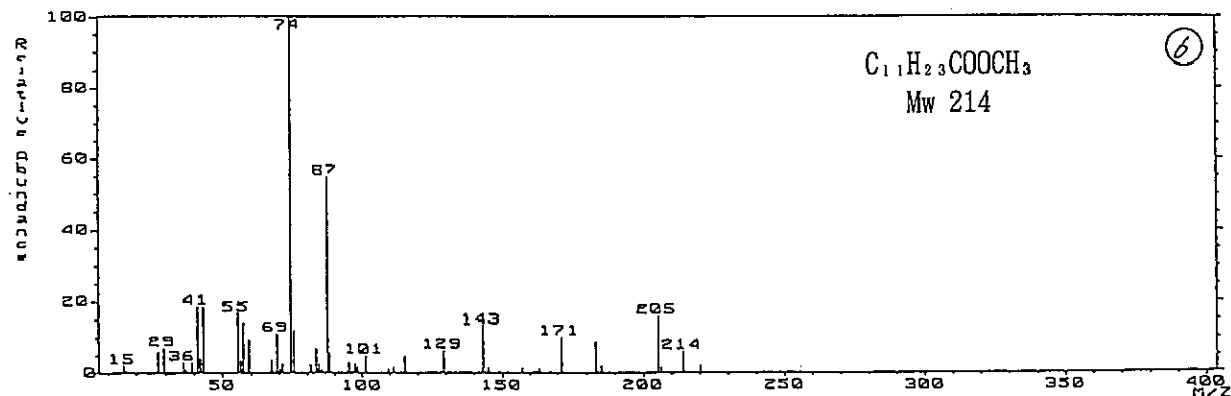
MASS SPECTRUM Data File: IE09FR 12-SEP-94 18:38
 Sample: 9,16-Nat-4,6/ME FR-1400610
 Scan# (557) (EI) (562) [coeff. 1.00] BP: m/z 163.0000 Int. 47.0565 LV 0.00



MASS SPECTRUM Data File: IE09FR 12-SEP-94 18:38
 Sample: 9,16-Nat-4,6/ME FR-1400610
 Scan# (557) (EI) (562) [coeff. 1.00] BP: m/z 177.0000 Int. 2.0675 LV 0.00

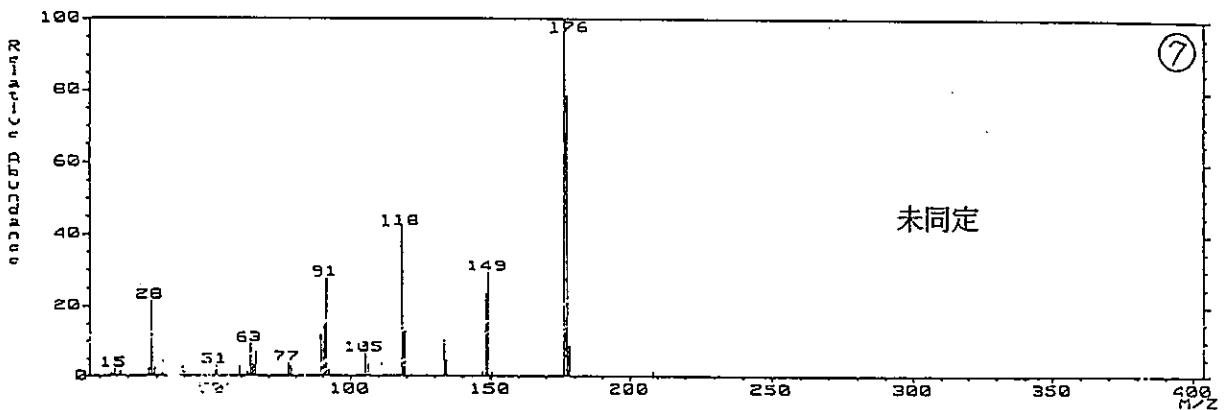


MASS SPECTRUM Data File: IE09FR 12-SEP-94 18:38
 Sample: 9,16-Nat-4,6/ME FR-1400610
 Scan# (557) (EI) (562) [coeff. 1.00] BP: m/z 74.0000 Int. 18.5211 LV 0.00

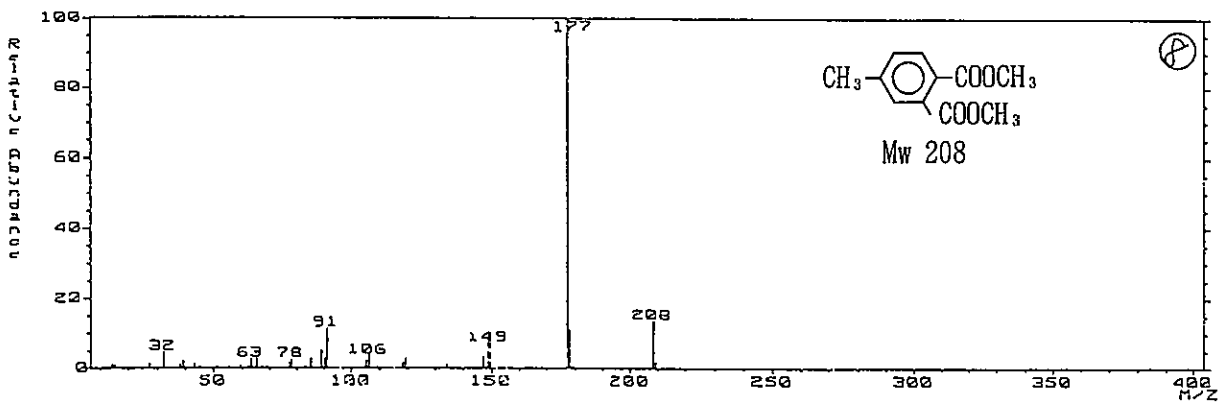


☒ - 73 複合系浸出試験タイプ-II, 浸出日数56dのGC/MS,
 成分④, ⑤, ⑥のマススペクトル

MASS SPECTRUM Data File: I009FR 12-SEP-94 18:38
 101: (604) IN (4,6/ME FR-T400618) GC 140.75 BP: m/z 176.0000 Int. 13.4750 LV 0.00
 102: (605) IN (602) [coef. 1.00]



MASS SPECTRUM Data File: I009FR 12-SEP-94 18:38
 101: (605) IN (4,6/ME FR-T400618) GC 150.85 BP: m/z 177.0000 Int. 31.2378 LV 0.00
 102: (647) IN (644) [coef. 1.00]



MASS SPECTRUM Data File: I009FR 12-SEP-94 18:38
 101: (647) IN (4,6/ME FR-T400618) GC 150.85 BP: m/z 74.0000 Int. 11.1023 LV 0.00
 102: (644) IN (644) [coef. 1.00]

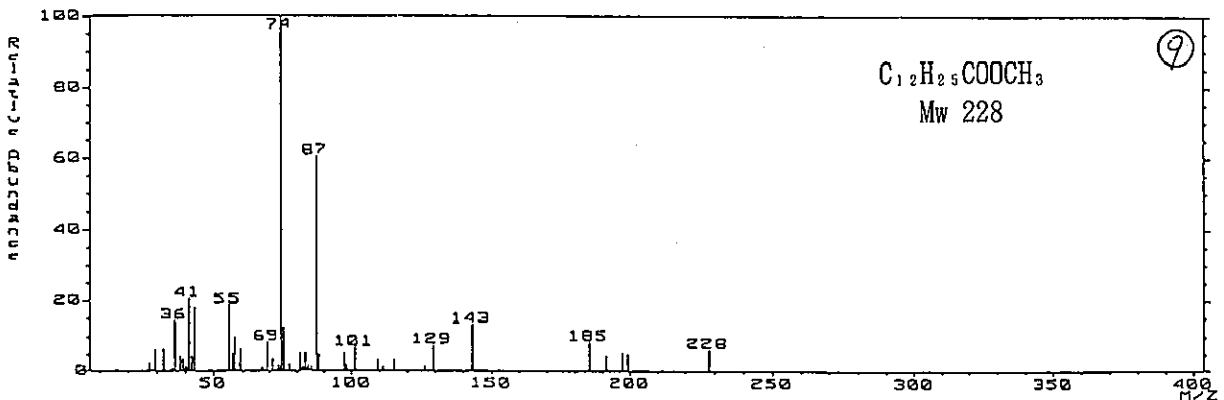
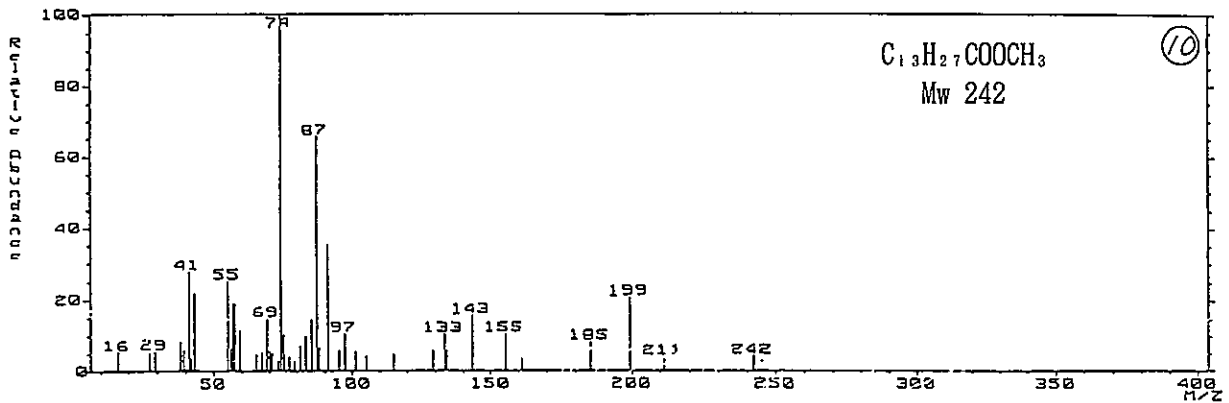
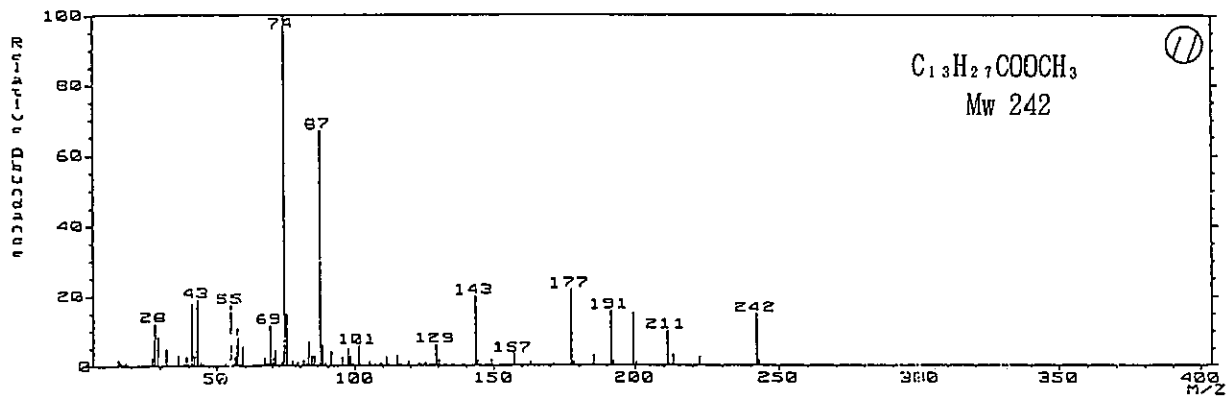


図-74 複合系浸出試験タイプ-II, 浸出日数56dのGC/MS,
 成分⑦, ⑧, ⑨のマススペクトル

GC MASS SPECTRUM Data File: IE09FR 12-SEP-94 18:38
 121.40 (P.P.S.) GC 163.06 BP: m/z 74.0000 Int. 5.9997 LV 0.00
 702 (702) (697) (coef. 1.00)



GC MASS SPECTRUM Data File: IE09FR 12-SEP-94 18:38
 121.40 (P.P.S.) GC 163.06 BP: m/z 74.0000 Int. 31.8466 LV 0.00
 702 (702) (729) (coef. 1.00)



GC MASS SPECTRUM Data File: IE09FR 12-SEP-94 18:38
 121.40 (P.P.S.) GC 163.06 BP: m/z 219.0000 Int. 10.0143 LV 0.00
 702 (743) (740) (coef. 1.00)

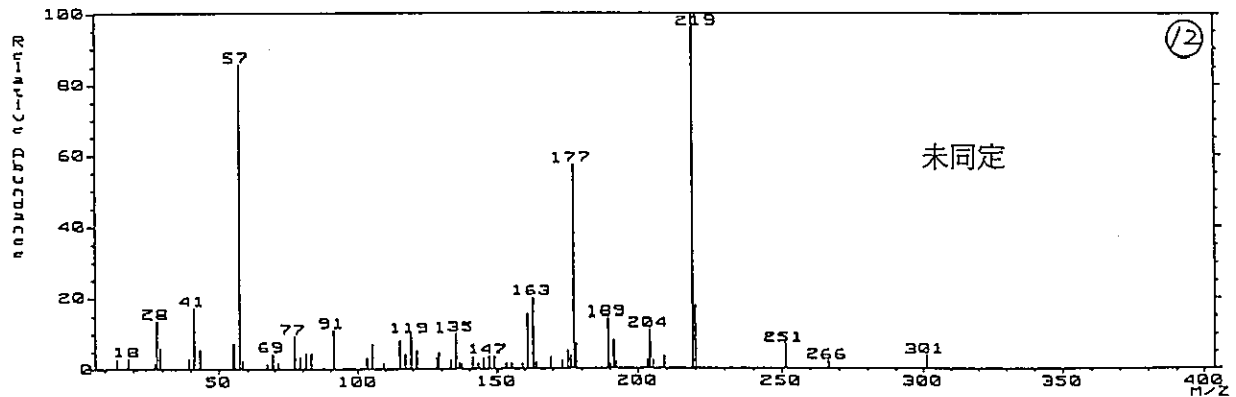
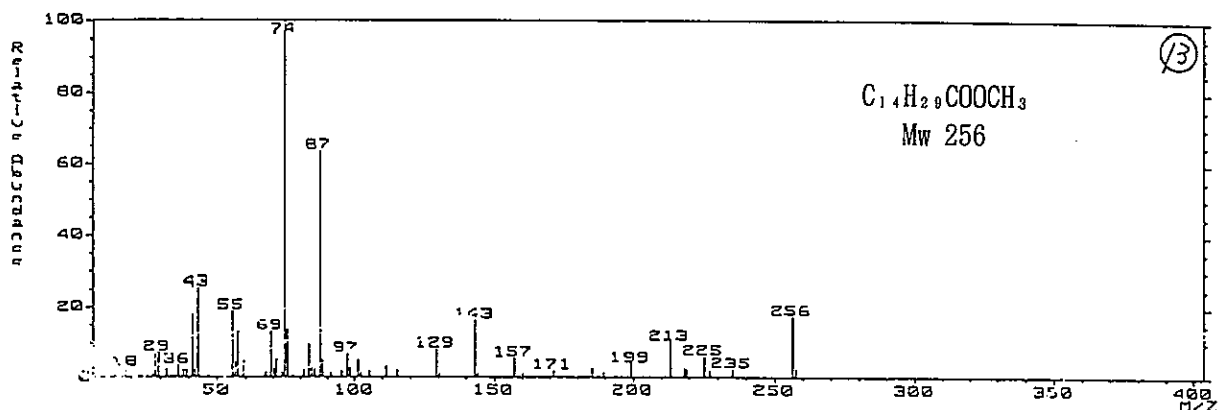
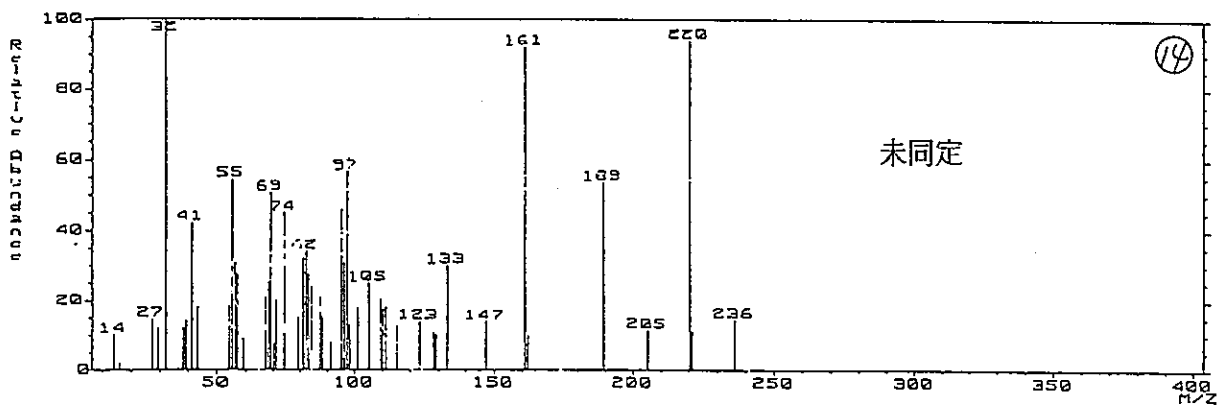


図-75 複合系浸出試験タイプ-II, 浸出日数56dのGC/MS,
 成分⑩, ⑪, ⑫のマススペクトル

MASS SPECTRUM Data File: IE09FR 12-SEP-94 18:38
 RT: 14.6 (min) FR-140618 GC 176.16 BP: m/z 74.0000 Int. 17.5002 LV 0.00
 (817) (814) (coef. 1.00)



MASS SPECTRUM Data File: IE09FR 12-SEP-94 18:38
 RT: 50 (min) FR-140618 GC 176.16 BP: m/z 32.0000 Int. 2.0630 LV 0.00
 (850) (808) (coef. 1.00)



MASS SPECTRUM Data File: IE09FR 12-SEP-94 18:38
 RT: 14.6 (min) FR-140618 GC 176.16 BP: m/z 74.0000 Int. 5.4030 LV 0.00
 (869) (866) (coef. 1.00)

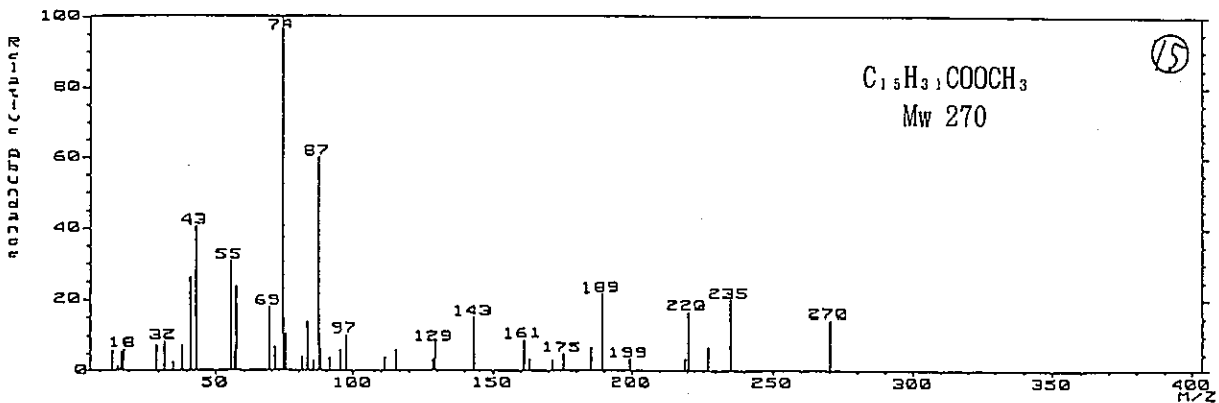
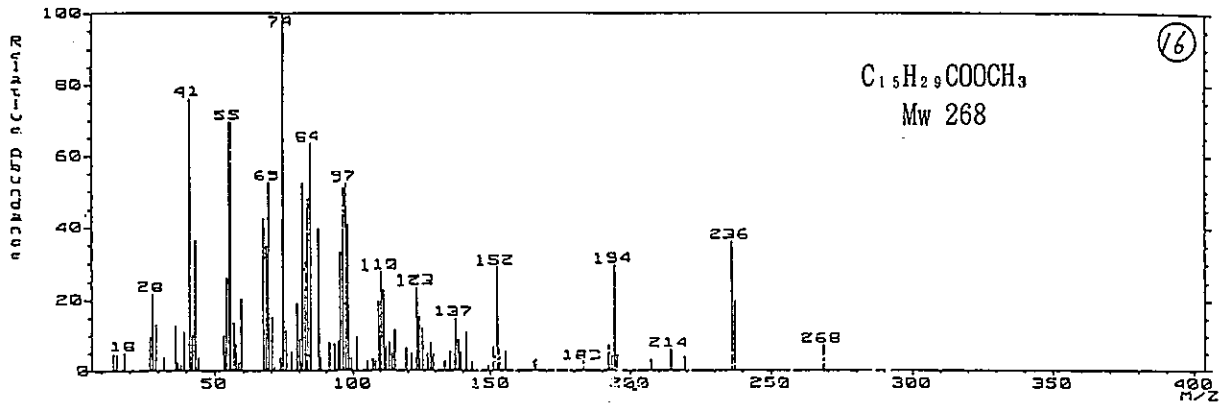
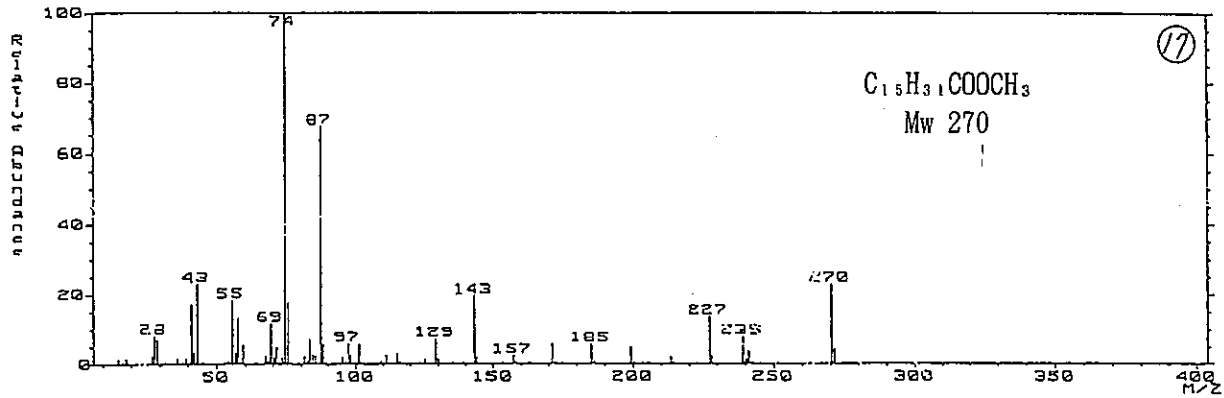


図-76 複合系浸出試験タイプⅡ, 浸出日数56dのGC/MS,
 成分⑬, ⑭, ⑮のマススペクトル

MS SPECTRUM Data File: IE09FR 12-SEP-94 18:38
 Run# (931) (928) [coeff. 1.00] BP: m/z 74.0000 Int. 8.5876 LV 0.00



MS SPECTRUM Data File: IE09FR 12-SEP-94 18:38
 Run# (931) (928) [coeff. 1.00] BP: m/z 74.0000 Int. 131.1288 LV 0.00



MS SPECTRUM Data File: IE09FR 12-SEP-94 18:38
 Run# (931) (928) [coeff. 1.00] BP: m/z 149.0000 Int. 34.0103 LV 0.00

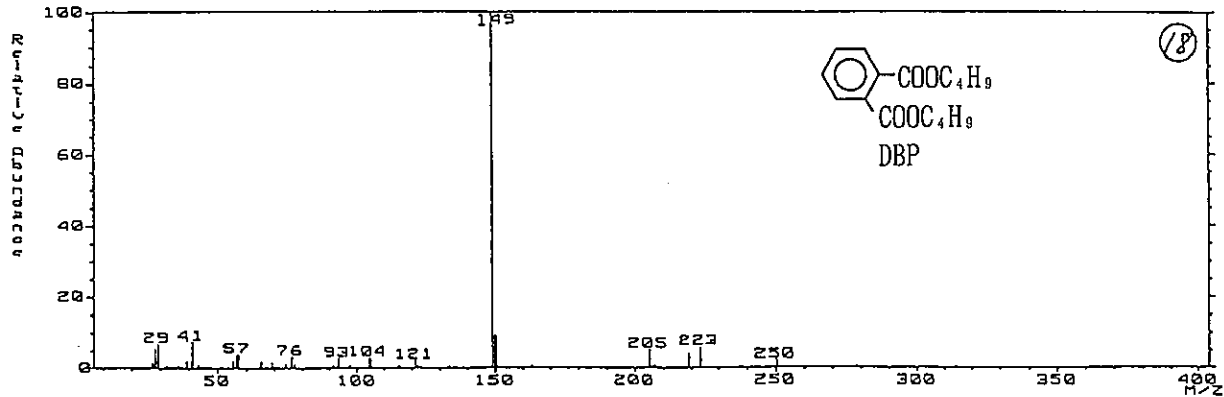
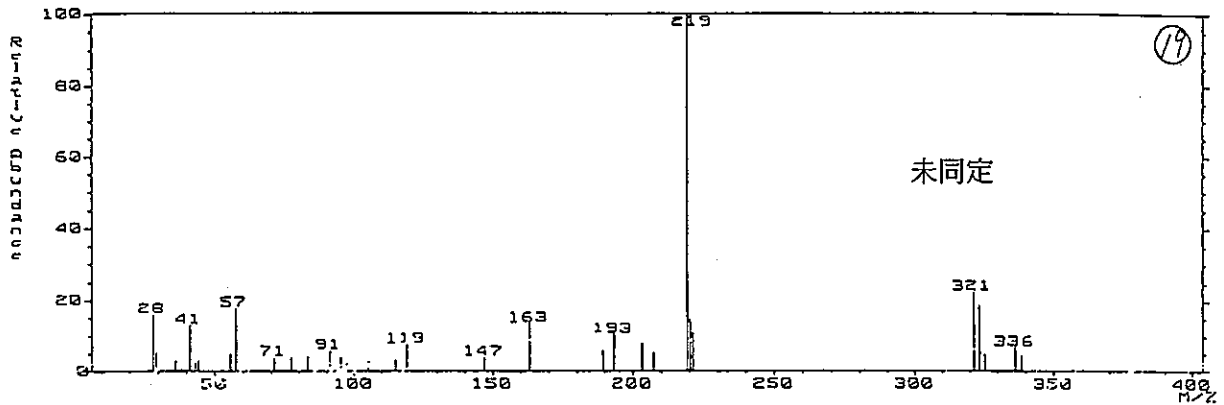
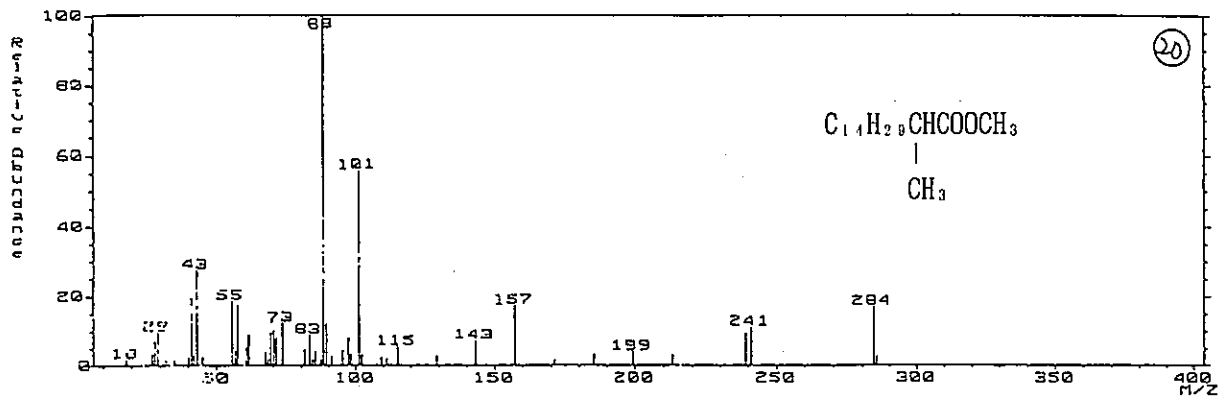


図-77 複合系浸出試験タイプⅡ, 浸出日数56dのGC/MS,
 成分①⑥, ①⑦, ①⑧のマスペクトル

MASS SPECTRUM Data File: I209FR 12-SEP-94 18:38
 (1031) (1028) (1028) GC 208.20 BP: m/z 219.0000 Int. 6.1416 LV 0.00
 (1031) (1028) (1028) [coef. 1.00]



MASS SPECTRUM Data File: I209FR 12-SEP-94 18:38
 (1031) (1028) (1028) GC 208.20 BP: m/z 88.0000 Int. 12.1047 LV 0.00
 (1031) (1028) (1028) [coef. 1.00]



MASS SPECTRUM Data File: I209FR 12-SEP-94 18:38
 (1031) (1028) (1028) GC 208.20 BP: m/z 55.0000 Int. 6.9977 LV 0.00
 (1031) (1028) (1028) [coef. 1.00]

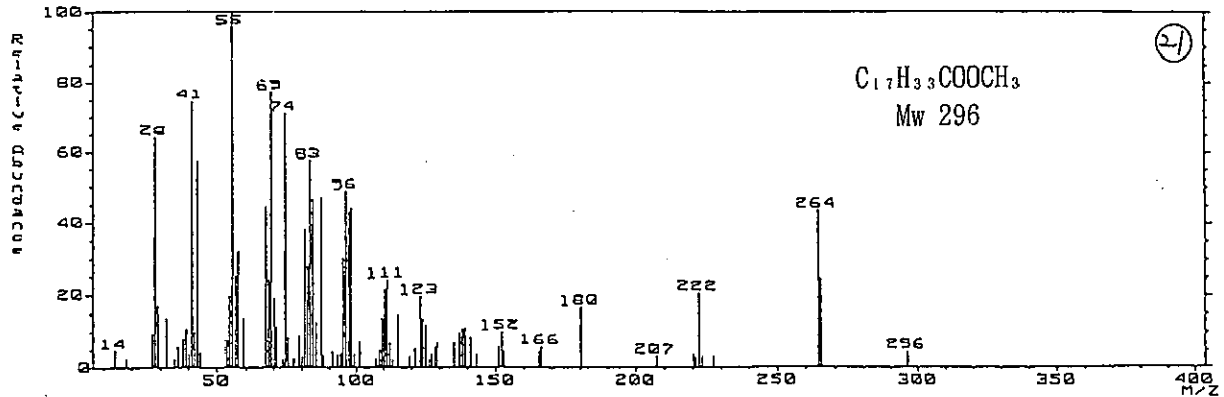


図-78 複合系浸出試験タイプ-II, 浸出日数56dのGC/MS,
 成分⑱, ⑳, ㉑のマススペクトル

表-7 複合系浸出試験タイプII, 浸出日数56d 浸出液中の可溶性有機成分
 <複合系タイプIIのGC/MS同定結果(1)>

ピーク ※	同定成分	試料中濃度	
		56d	91d
1	カルビトール (ME化溶媒)	790	110
2	未同定	50	180
3	$C_{10}H_{21}COOCH_3$	10	40
4		30	60
5			60
6	$C_{11}H_{23}COOCH_3$	90	40
7	未同定	20	50
8		20	40
9	$C_{12}H_{25}COOCH_3$	10	80
10	$C_{13}H_{27}COOCH_3$	20	30
11	$C_{13}H_{27}COOCH_3$	40	40
12	未同定	10	
13	$C_{14}H_{29}COOCH_3$	20	50
14	未同定		
15	$C_{15}H_{31}COOCH_3$		
16	$C_{15}H_{29}COOCH_3$	30	
17	$C_{15}H_{31}COOCH_3$	130	110
18	DBP	20	
19	未同定		
20		20	60
21	$C_{17}H_{33}COOCH_3$	40	
22	$C_{17}H_{35}COOCH_3$	30	30
23	DOP	360	250

(単位 10^{-9} kg/kg)

表中の試料中濃度の空欄部は 10×10^{-9} kg/kg未満である。

-CH₃はメチルエステル化されたと思われるもの。 ※ ピーク番号は図-72~図-79
 試料中には-Hとして存在していると推測される。 に示されるピークを示す。

表-7 複合系浸出試験タイプII, 浸出日数56 d 浸出液中の可溶性有機成分の同定成分名

ピークNo.	同定成分名
1	Ethylcarbitol
3	Undecanoic acid
4	Phthalicacid
6	Dodecanoic acid
8	4-Methyl-1,2-benzenedicarboxylic acid
9	Tridecanoicacid
10	Tetradecanoicacid
11	Tetradecanoicacid
13	Pentadecanoicacid
15	Hexadecanoic acid
16	Hexadecenoic acid
17	Hexadecanoic acid
18	Dibutylphthalate
20	2-Methyl hexadecanoicacid
21	Octadecenoic acid
22	Octadecanoic acid
23	Dioctylphthalate