

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(5)

— 大気雰囲気アスファルト浸出試験での可溶性有機成分の調査研究 —

1998年2月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒319-11 茨城県那珂郡東海村大字村松4-33

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所 技術開発推進部・技術管理室

Enquires about copyright and reproduction should be addressed to: Technology Management Section, Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation, 4-33 O-aza-Muramatsu, Tokai-mura, Naka, Ibaraki-ken, 319-11, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation)

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(5)

-大気雰囲気アスファルト浸出試験での可溶性有機成分の調査研究-

加川 昭夫*¹, 西川 義朗*¹

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、長期の処分期間において水との反応及び放射線並びに微生物により分解することが予想される。処分場に浸入する地下水は、廃棄体からの劣化生成物である可溶性有機成分を溶解し、廃棄体中のTRU核種と安定な錯体を形成することによって、TRU核種の溶解度が高くなったり核種吸着能が劣化するおそれがあり、TRU廃棄物処分の性能評価に影響を及ぼすことが考えられる。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、アスファルト固化体を評価対象物に選定し、今回、大気雰囲気下水との接触による化学的劣化試験を実施したので第5報として報告する。

水との接触による化学的劣化試験は、①アスファルト+水系、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衬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）+水系とした。試験で得られた浸出液中のTOC（全有機炭素量）を測定した結果、水との接触による各劣化試験でのTOCは浸出日数が長くなるに従って増加した。また、劣化試験液をGC/MS-SIM（ガスクロマトグラフィー/質量分析法-マスマトリック）及びIC（イオンクロマトグラフィー）により定量分析した結果、錯体形成での配位子となると考えられるギ酸、酢酸、シュウ酸等を同定し、ギ酸、酢酸については、浸出期間が長くなるに従い、濃度が上昇することが分かった。GC/MS（ガスクロマトグラフィー/質量分析法）での定量分析結果では、配位子となると考えられる高級脂肪酸及び芳香族カルボン酸を同定したが、その濃度は非常に低濃度であった。

※1 環境技術開発部 地層処分開発室

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 大気雰囲気アスファルト化学的劣化試験	4
1)アスファルト単純系劣化試験	4
2)アスファルト複合系劣化試験	6
2.3 分析試料	7
2.4 測定装置と主な測定条件	7
3. 試験結果	21
3.1 大気雰囲気アスファルト化学的劣化試験	21
4. 考 察	90
5. まとめ	93
6. 今後の計画	97
7. 謝 辞	98
8. 参考文献	99
9. 参考資料	101

1. まえがき

アスファルト固化体の処分に向け、処分システム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錯体形成傾向の高い可溶性有機成分であるカルボン酸の評価試験を実施した。

既報^{1)・2)・3)・4)}にて、アスファルトの劣化要因の一つである水との接触による大気雰囲気での劣化試験として、①アスファルト+水系での浸出試験、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)+水系での浸出試験及び③アスファルト+水酸化ナトリウム(強アルカリ条件下)、④放射線(コバルト60の γ 線)によるアスファルトの劣化試験を実施し、浸出液中の可溶性有機成分としてカルボン酸の同定等に関する報告を行った。

今回は、前回の試験に引き続き、水との接触による大気雰囲気での劣化試験として、浸出温度363K、試験期間2年と3年で、アスファルト+水系、アスファルト+水酸化カルシウム+硝酸ナトリウム系で浸出試験を実施し、浸出液中に浸出する錯体形成傾向の高い可溶性有機成分(カルボン酸)の同定・定量等を中心に行った。

本報告書はこれら試験から得られた可溶性有機成分の調査研究第5報として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JIP-5S-22-83「アスファルトのカラムクロマトグラフィーによる組成分析法」に準じて実施した。⁵⁾ 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、熱電度検出器によって分析した。またOは不活性ガス中で熱分解させた後のCO₂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。

アスファルトの組成については、アスファルト自体がおそらく数千種類以上の化合物の集合体(complex mixtures of molecules)で、それらを個々に取り出すことは事実上不可能であり、実用上からもあまり意味がない。したがって、化学構造的に似かよったものをいくつかのグループ(組成分：fraction, component group, chemical type)に分類することが従来から行われている。アスファルトは、カラム吸着クロマトグラフィーにより、飽和分、芳香族分、レジン、アスファルテンの4大組成分に分別することができる。

4大組成分の性状、分子量等を表-1に、また、化学構造については各組成分のなかでなるべく低分子量で比較的簡単な構造を持っているものを代表させてこれを図-1に示した。

4大組成分の分子量の範囲は互いにかなり重なりあっており、飽和分と芳香族分は分子

量的にはほぼ同じレベルに位置する。したがって4大組成分の主たる差異は分子量の範囲ではなく、水素・炭素原子数比H/Cや、比重、粘性（粘度）の違いである。同一アスファルトから分別した4大組成分において、一般に飽和分、芳香族分、レジン、アスファルテンの順でH/Cは低下していき、比重、粘性は上昇する。図-1からも明らかなように、飽和分はパラフィン系飽和分（ $C_n H_{2n+2}$, Paraffinic Saturates）とナフテン系飽和分（ $C_n H_{2n}$, Naphthenic Saturates）の2組成分に更に区分される。ただし、両者の正確な分別は非常に難しい。

たとえば、少数個のナフテン環に長大な鎖状炭化水素が結合している場合、それはパラフィン系として分別される場合もある。また、長大鎖状分子は比較的切断しやすいので、加熱、酸化の過程でいくつかに分解して、もともと異なった分子構造（例、酸、エステル、アルデヒド、ケトン）を形成したりする。このため、現在の技術ではアスファルト中のパラフィン分を正確に定量することは非常に困難となっている。芳香族分以上の重質組成分には、二重結合をもった芳香族環（ベンゼン環）が見られる。芳香族分においては、おおむね4個以上の縮合芳香族環に比較的短い側鎖分子が付加した形になっている。この芳香族分はアスファルテンとの親和性が良く、アスファルテンの溶剤、分散剤として働く。

レジンも芳香族分の構造が更に複雑化した縮合芳香族環主体のものからなるが、ベンゼン環以外に五員環も入り込んでおり、したがって多環状炭化水素とも称される。酸素、窒素、硫黄などが単体あるいは官能基の形で存在している化合物も多い。

アスファルテンはレジンが層状に積み重なって、それらが部分的に鎖状炭化水素で結合されている構造を有しているものと推定される。分子量の範囲もおよそ1千から10万までと非常に広い。

4大組成分の中で巨大成分であるアスファルテン及びレジンも連合（Association）することによりさらに大きな構造体を形成し、それが時には網目状の3次元構造を形成して、ゲルアスファルトと呼ばれるものになる。したがってレジンとアスファルテンはアスファルトの粘弾性を支配する重要な役割をもっている。この連合の程度は、温度、レジン/アスファルテンの濃度と分子量分布、そしてオイル分を形成する飽和分/芳香族分の溶解力に影響される。⁵⁾ なお、以下に4大組成分と有機元素組成並びに無機元素組成を示す。

4大組成分		有機元素組成	
成分	wt%	元素	wt%
飽和分	23.1(23.7)	C	84.5
芳香族分	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	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 大気雰囲気アスファルト化学的劣化試験

アスファルトの劣化要因の一つである化学的劣化として、大気雰囲気での水との接触によるアスファルト劣化試験を行った。試験は浸出温度363K、浸出期間は2年と3年で、①アスファルト単純系劣化試験（アスファルト+水及びアスファルト+水+金属イオン）との反応、②アスファルト複合系劣化試験（アスファルト+水+水酸化カルシウム及びアスファルト+水+水酸化カルシウム+硝酸ナトリウムとの反応）の2ケースの試験を行った。

以下に各試験の詳細を示す。

1) アスファルト単純系劣化試験

(1)アスファルト+水系の劣化試験(以下、AHと略す。)

AH試験及び分析手順を図-2に示す。試験に用いたアスファルトと浸出液の重量比は1:10とした。アスファルト約10gに対して、浸出液のイオン交換蒸留水は100cm³とし、これをテフロン製の浸出容器に入れ、恒温槽を363Kにして1095d(3y)まで静置した。静置後、浸出液を0.45μmフィルターでろ過処理を行い、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)、Bh(酸化還元電位)を行った。詳細な可溶性有機成分の定性・定量分析は、ろ過液の凍結乾燥前に揮発性の高いギ酸、酢酸、トリメチルグリコールについては、GC/MS-SIMで、シュウ酸についてはICで定量を行った。尚、GC/MS-SIMでのギ酸、酢酸の測定は試料を1N塩酸でpH1とし、イオン交換水で10倍に希釈して調整した。また、シュウ酸は試料を10倍または20倍に希釈して調整した。(尚、別試料の希釈調整についても同様の方法とした。)ろ過液の凍結乾燥後、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させ、濃縮乾燥後に分子量測定として、DI/CIMS(直接導入化学イオン質量分析法)を行った。

また、メチルエステル化後の分子量が100~400程度のGC分析が可能な成分(低分子量成分)については、メチルエステル化したものをGC、GC/MSで定性・定量分析を行った。

凍結乾燥物の成分分析として、FT-IR及び¹H-NMRスペクトル測定を行った。また、メチルエステル化だけではGC検出されにくい高極性化合物(多価アルコール等)を測定するためにTMS化(トリメチルシリル化)物の分析を行った。

*トリメチルシリル化: 活性水素を持つ極性化合物の極性を抑え、揮発性を増すために行う誘導体化を行うことにより、そのままでは気化せずGC分析できない多官能の化合物などがGC分析可能となる。

TMS 化物分析は、凍結乾燥物(5g)から得られた乾燥物(8mg)にアセトニトリル0.5ml + TMS 化試薬(BSTFA 東京化成製)0.5mlを加えてTMS 化し、GC/MS分析を行った。

一方、中高分子量有機物の分析として、従来のGC分析などで分析されていない分子量数百以上の高分子が存在するかどうかを調べるためメタノールを加え、可溶物についてはメタノール系GPC での分取を行い、各分取物のIR, $^1\text{H-NMR}$ スペクトル測定を行い、不溶物についてはIRスペクトル測定を行った。

(2)アスファルト+水+ニッケルイオン 添加系の劣化試験(以下AH/Niと略す。)

AH/Ni 試験及び分析手順を図-3に示す。試験に用いたアスファルトと浸出液の重量比は1:10とした。アスファルト約10g に対して、浸出液のイオン交換蒸留水は錯体形成に必要な金属イオン($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)を $1 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ の濃度として、 100 cm^3 とした。

これを、テフロン製の浸出容器に入れ、恒温槽を363Kにして1095d(3y)まで静置した。静置後、浸出液を $0.45 \mu\text{m}$ フィルターでろ過処理を行い、ろ過液を分析試料とした。

分析はろ過液のTOC, pH, Eh 及び可溶性有機成分の定性・定量分析では、ろ過液の凍結乾燥前に、揮発性の高いギ酸、酢酸、トリエチレングリコールはGC/MS-SIM で行い、シュウ酸はICで定量を行った。凍結乾燥後、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させ、濃縮乾燥後に分子量分布測定としてDI/CIMS を行った。また、濃縮乾燥物の一部をジアゾメタンでメチルエステル化を行いGC/MS を行った。

一方、錯体分析は、ろ過液と錯体抽出剤のメチルイソブチルケトンに分液ロートに入れて振り混ぜ、抽出層中の有機金属錯体中のニッケルイオン量を求めた。

(図-4に錯体分析手順を示す。)

3)アスファルト+水+ジルコニウムイオン 添加系の劣化試験(以下AH/Zrと略す。)

AH/Zr 試験及び分析手順を図-5に示す。試験に用いたアスファルトと浸出液の重量比は1:10とした。アスファルト10g に対して、浸出液のイオン交換蒸留水は錯体形成に必要な金属イオン($\text{Zr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)を $1 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ の濃度として、 100 cm^3 とした。

これを、テフロン製の浸出容器に入れ、恒温槽を363Kとして1095d(3y)まで静置した。静置後、浸出液を $0.45 \mu\text{m}$ フィルターでろ過処理を行い、ろ過液を分析試料とした。

分析はろ過液のTOC, pH, Eh 及び可溶性有機成分の定性・定量分析では、ろ過液の凍結乾燥前に、揮発性の高いギ酸、酢酸、トリエチレングリコールはGC/MS-SIM で行い、シュウ酸はICで定量を行った。凍結乾燥後、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させ、濃縮乾燥後に分子量分布測定としてDI/CIMS を行った。また、濃縮乾燥物の一部をジアゾメタンでメチルエステル化を行いGC/MS を行った。

一方、錯体分析は、ろ過液と錯体抽出剤のメチルイソブチルケトンに分液ロートに入れて振り混ぜ、抽出層中の有機金属錯体中のジルコニウムイオン量を求めた。

(図-4に錯体分析手順を示す。)

4) アスファルト+水+ニッケルイオン 添加系の劣化試験(以下 A H [Ni] と略す。)

A H [Ni] 試験及び分析手順を図-6に示す。試験手順は A H / N i と基本的に同様である。異なる点は、A H / N i では錯体形成に必要となる金属イオンの添加を初期段階に添加したのに対して、この試験は浸出期間終了後(1095d(3y)の試料)、浸出容器を室温中に放冷させ、金属イオンのニッケル($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) を $30\text{cm}^3 (2.75 \times 10^{-5}\text{モル})$ 添加し、更に室温で56日間静置させたものである。

56日間の静置後、浸出液を $0.45\mu\text{m}$ フィルターでろ過処理を行い、ろ過液を分析試料とした。分析はろ過液のTOC, pH, Eh 及び可溶性有機成分の定性・定量分析では、ろ過液の凍結乾燥前に、揮発性の高いギ酸、酢酸、トリエチレングリコールはGC/MS-SIM で行い、シュウ酸はICで定量を行った。凍結乾燥後、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させ、濃縮乾燥後に分子量分布測定としてDI/CIMS を行った。また、濃縮乾燥物の一部をジアゾメタンでメチルエステル化を行いGC/MS を行った。

一方、錯体分析は、ろ過液と錯体抽出剤のメチルイソブチルケトンに分液ロートに入れて振り混ぜ、抽出層中の有機金属錯体中のニッケルイオン量を求めた。

(図-4に錯体分析手順を示す。)

5) アスファルト+水+ジルコニウムイオン 添加系の劣化試験(以下 A H [Zr] と略す。)

A H [Zr] 試験及び分析手順を図-7に示す。試験手順は A H / [Ni] と基本的に同様である。異なる点は、錯体形成に必要となる金属イオンのジルコニウムイオン($\text{Zr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) を $30\text{cm}^3 (3.26 \times 10^{-5}\text{モル})$ 1095dの試料に添加している点である。

56日間の静置後、浸出液を $0.45\mu\text{m}$ フィルターでろ過処理を行い、ろ過液を分析試料とした。

分析はろ過液のTOC, pH, Eh 及び可溶性有機成分の定性・定量分析では、ろ過液の凍結乾燥前に、揮発性の高いギ酸、酢酸、トリエチレングリコールはGC/MS-SIM で行い、シュウ酸はICで定量を行った。凍結乾燥後、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させ、濃縮乾燥後に分子量分布測定としてDI/CIMS を行った。また、濃縮乾燥物の一部をジアゾメタンでメチルエステル化を行いGC/MS を行った。

一方、錯体分析は、ろ過液と錯体抽出剤のメチルイソブチルケトンに分液ロートに入れて振り混ぜ、抽出層中の有機金属錯体中のジルコニウムイオン量を求めた。

(図-4に錯体分析手順を示す。)

2) アスファルト複合系劣化試験

① アスファルト+水酸化カルシウム+水系の劣化試験(以下, A C H と略す。)

A C H 試験及び分析手順を図-8に示す。試験はアスファルト+水酸化カルシウム(T R U 廃棄物処分場の人工バリア剤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) +イオン交換蒸留水と言う複合系浸出試験である。試験に用いたアスファルトと浸

出液の重量比1:10となるように設定した。アスファルト約10g に対して浸出液のイオン交換蒸留水100cm³とし、これ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 (0.067mol) を添加し、恒温槽を363Kに設定して、730d(2y), 1095d(3y) まで静置した。静置後、容器を室温に放置して放冷させ、浸出液を0.45 μm フィルタでろ過処理を行い、ろ過液を分析試料とした。

分析はろ過液のTOC, pH, Eh 及び可溶性有機成分の定性・定量分析では、ろ過液の凍結乾燥前に、揮発性の高いギ酸、酢酸、トリエチレングリコールはGC/MS-SIM で行い、シュウ酸はICで定量を行った。凍結乾燥後、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させ、濃縮乾燥後に分子量分布測定としてDI/CIMS を行った。また、濃縮乾燥物の一部をジアゾメタンでメチルエステル化を行いGC/MS を行った。

②アスファルト+水酸化カルシウム+硝酸ナトリウム+水系の劣化試験(以下、ACNHと略す。)

ACNH試験及び分析手順を図-9に示す。試験はアスファルトとイオン交換・蒸留水の重量比を1:10としアスファルト約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5 g (0.067mol) 及びアスファルト固化処理対象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10g (0.1mol) 添加し、恒温槽を363Kに設定して、730d(2y), 1095d(3y) まで静置した。静置後、容器を室温に放置して放冷させ、浸出液を0.45 μm フィルタでろ過処理を行い、ろ過液を分析試料とした。分析はろ過液のTOC, pH, Eh 及び可溶性有機成分の定性・定量分析では、ろ過液の凍結乾燥前に、揮発性の高いギ酸、酢酸、トリエチレングリコールはGC/MS-SIM で行い、シュウ酸はICで定量を行った。凍結乾燥後、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させ、濃縮乾燥後に分子量分布測定としてDI/CIMS を行った。また、濃縮乾燥物の一部をジアゾメタンでメチルエステル化を行いGC/MS を行った。

2.3 分析試料

表-2に今回の分析試料を示す。尚、今回の分析は、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の一部であり、本報告以外の試験報告については、動燃技術資料を参考されたい。^{1), 2), 3), 4)}

2.4 測定装置と主な測定条件

今回の分析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型
	参照電極 Sat. KCl-AgCl (204mV vs N.H.E / 22.5 °C)
赤外分光分析装置	島津製作所 8600PC 型
	透過法(KBr錠剤), 分解能 4cm ⁻¹
核磁気共鳴分析装置	日本電子製 GSX-400
	試料管径 5mm φ

質量分析装置

共鳴周波数 ^1H :400MHz

溶媒 : 重メタノール

日本電子製 DX-303

GC/MS測定条件

[メチルエステル 化物]

カラム:DB-5 0.25mm×30m

50 °C(1min)→300 °C(8°C/min)

注入モード : スプリット イオン化モード EI +

[TMS 化物]

カラム:DB-5 0.25mm×30m

50 °C(0min)→300 °C(8°C/min)

注入モード : スプリット イオン化モード EI +

DI-CIMS測定条件

室温→400 °C(16 °C/min)

日本電子製 SX-102

GC/MS-SIM定量条件

[酢酸・酢酸]

カラム:NUKOL 0.25mm×15m

100 °C(0min)→180 °C(10 °C/min)

注入モード : スプリット イオン化モード EI +

[トリエチルグリコール]

カラム:DB-WAX 0.25mm×30m

170 °C(0min)→240 °C(10 °C/min)

注入モード : スプリット イオン化モード EI +

GC/MS測定条件

[中高沸点成分の分析]

カラム:DB-WAX 0.25mm×30m

50 °C(3min)→240 °C(10 °C/min)

注入モード : スプリット イオン化モード EI +

ガスクロマトグラフ

島津製作所製 GC-17A

カラム:DB-5 0.25mm×30m

50 °C(1min)→300 °C(8 °C/min)

注入モード : スプリット 検出器:FID

イオンクロマトグラフ

Dionex製 2010i , DX-300

検出器 電導度計

カラム HPIC-AG4A-SC/HPIC-AS4A-SC

I C P 発光分光分析装置

セイコー電子工業製 SPS4000

シーケンシャル型

ゲル浸透クロマトグラフ

日本分析工業製 LC-09

・カラム

Shodex Asahipak GS-320P

21.5mm×500mm 1本(理論段数12000 段)

検出器 示差屈折率検出器

・溶媒: メタノール

・流速: 2.0ml/min

・温度: 24°C

・試料 : 46.3mg/L MeOHをろ過 (DISMIC13HP PTFE 0.45 μ m)
ろ過液 1ml注入

・分子量校正 : Polyethylene glycol 5 点

表—1 アスファルトの4大組成分

組成分	外観・性状	構成物質	分子量	H/C (原子数比)
飽和分 SATURATES	無色/ 淡黄色の澄 んだ液状物質 比重1 より小	パラフィン 及び ナフテン	300 ～ 2,000	1.9 ～ 2.0
芳香族分 AROMATICS	赤褐色粘稠液体 比重1 より小	芳香族の小さ な集合	300 ～ 2,000	1.5
レジン RESINS	暗褐色の粘い固体 又は半固体, 加熱 すると熔融 比重1 より大	縮合した芳香 族環構造	500 ～ 50,000	1.3 ～ 1.4
アスファル テン ASPHALTENES	暗褐色, 黒褐色の 固体粉末, 加熱し ても溶けず分解し てコークスになる 比重1 より大	縮合した芳香 族環の層状構 造	1,000 ～ 100,000	1.1 ～ 1.2

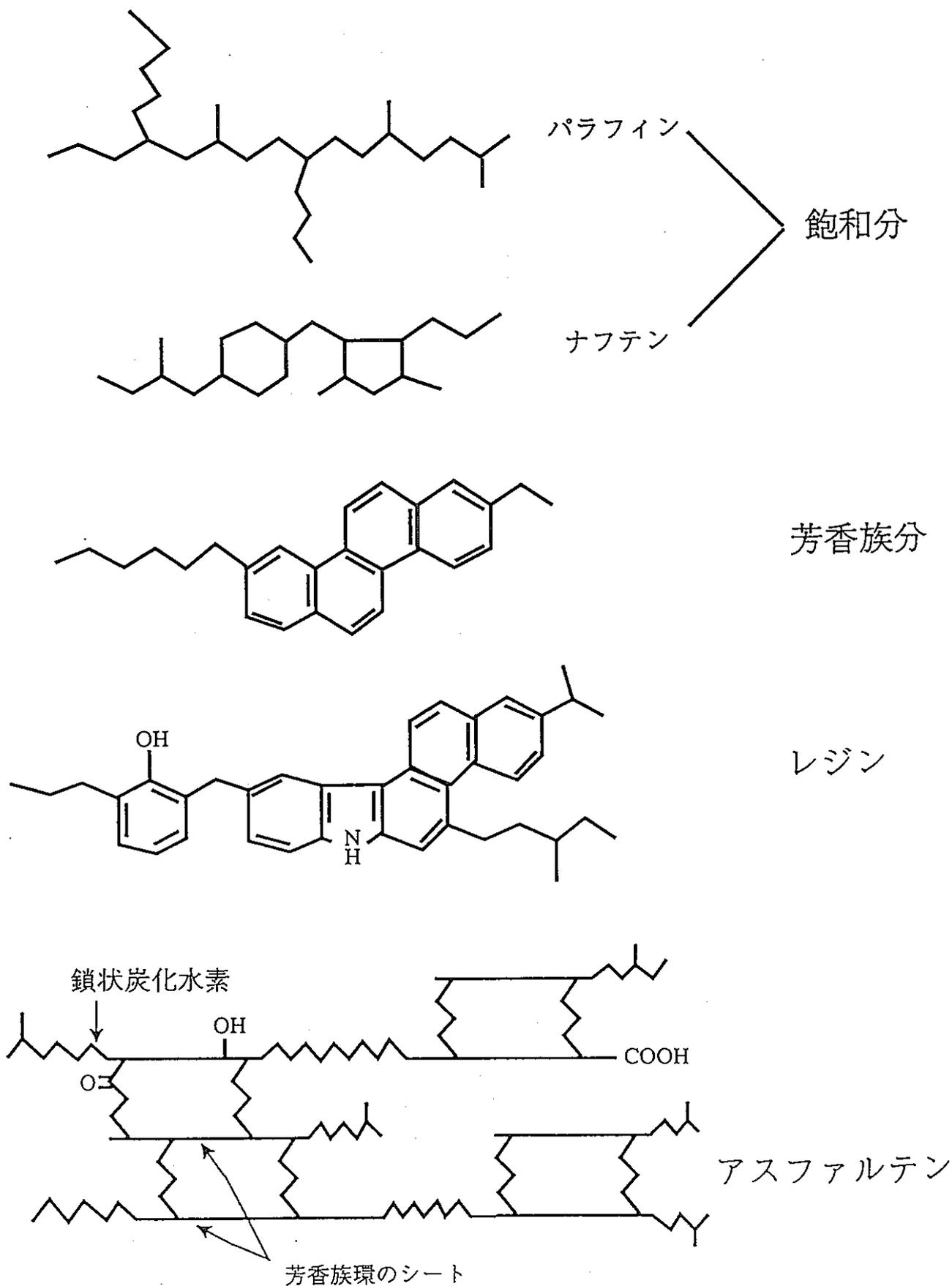


図-1 アスファルト4大組成分の代表的な化学構造

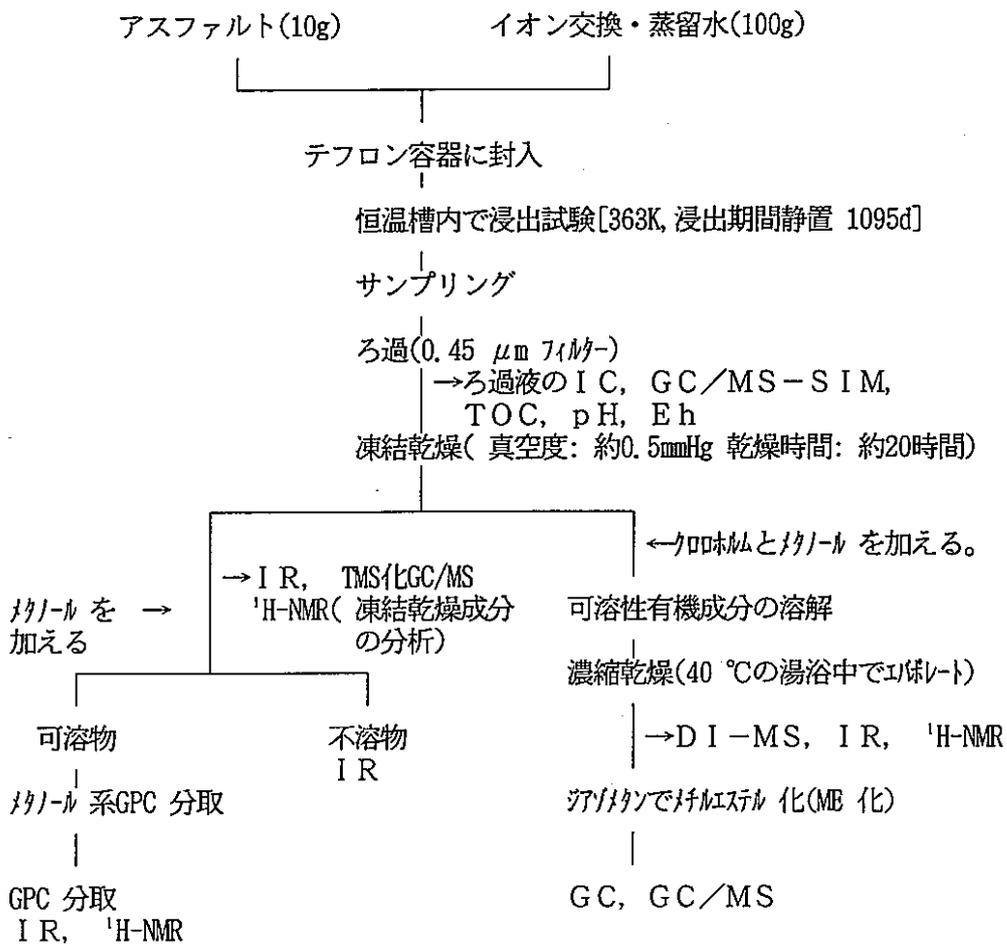


図-2 AH試験手順及び分析手順

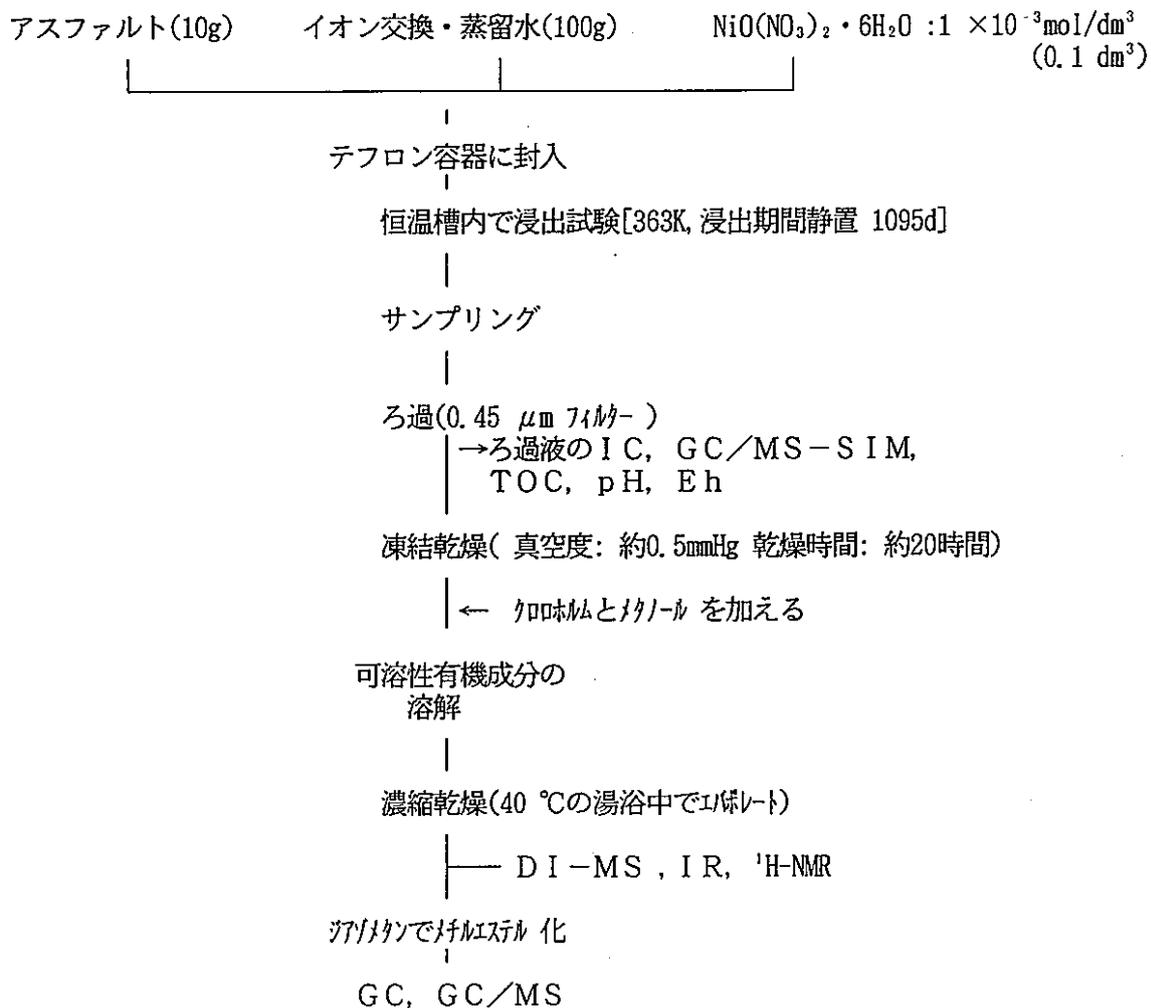


図-3 AH/ Ni試験手順及び分析手順

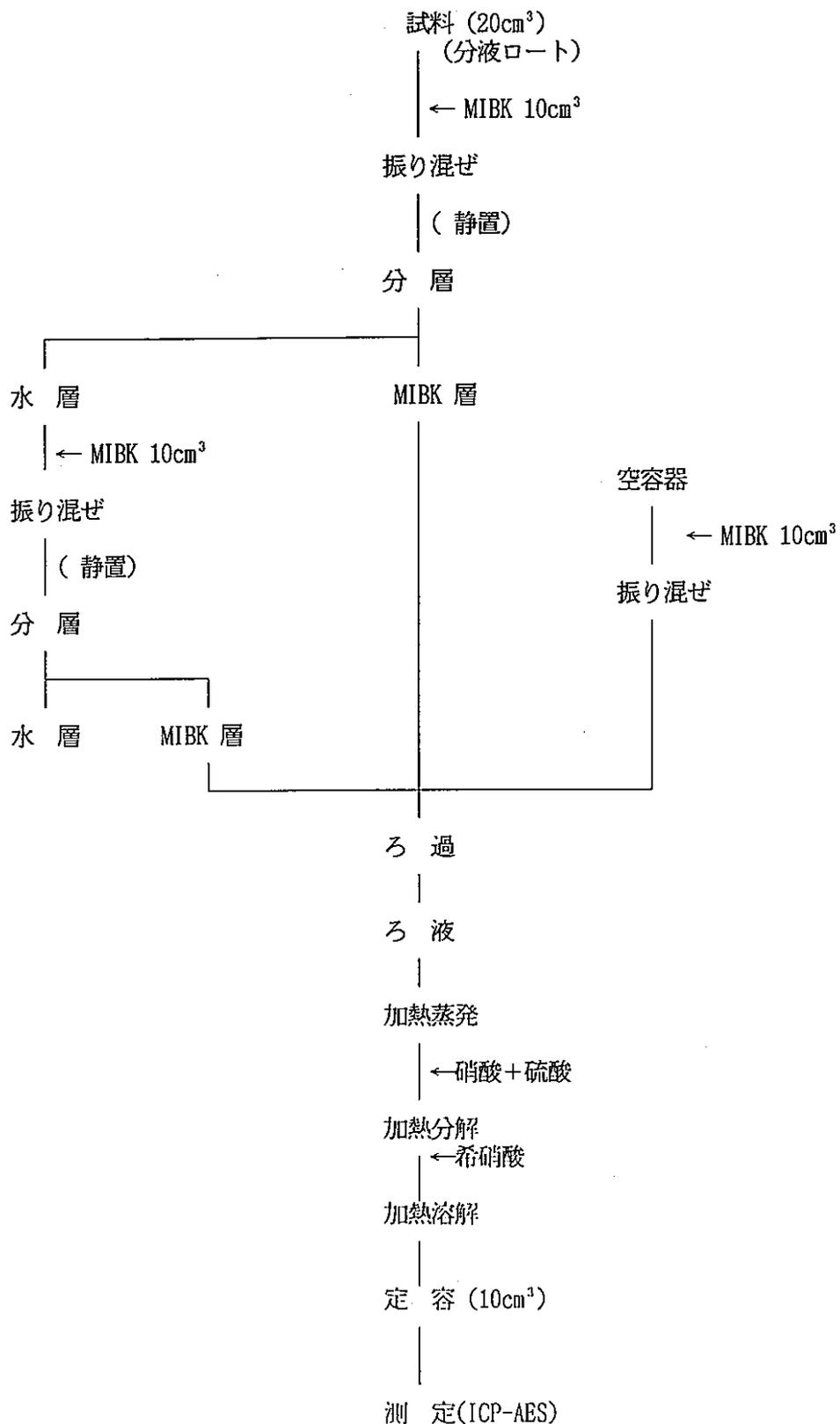


図-4 鉛体分析操作手順

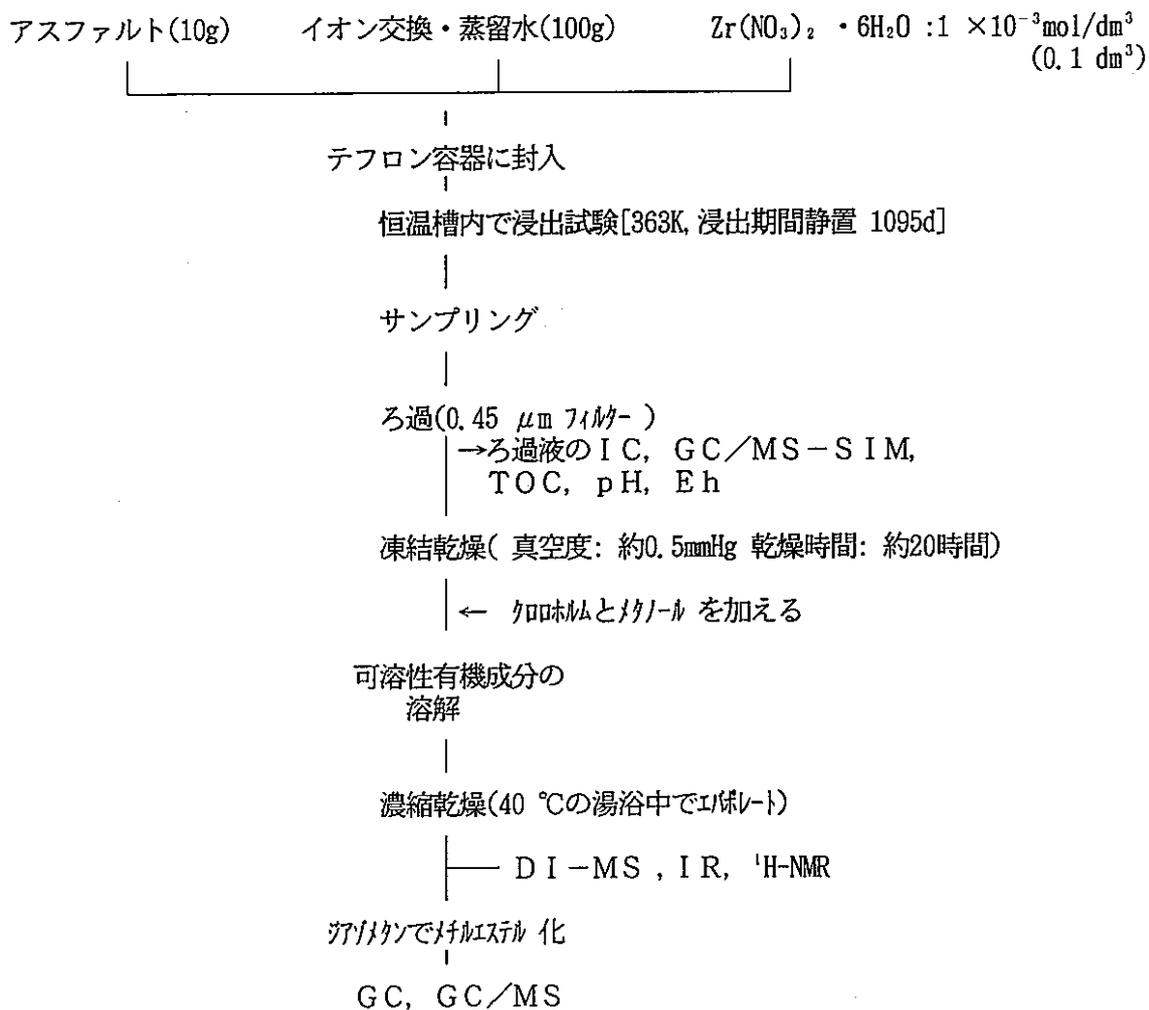


図-5 AH/ Zr 試験手順及び分析手順

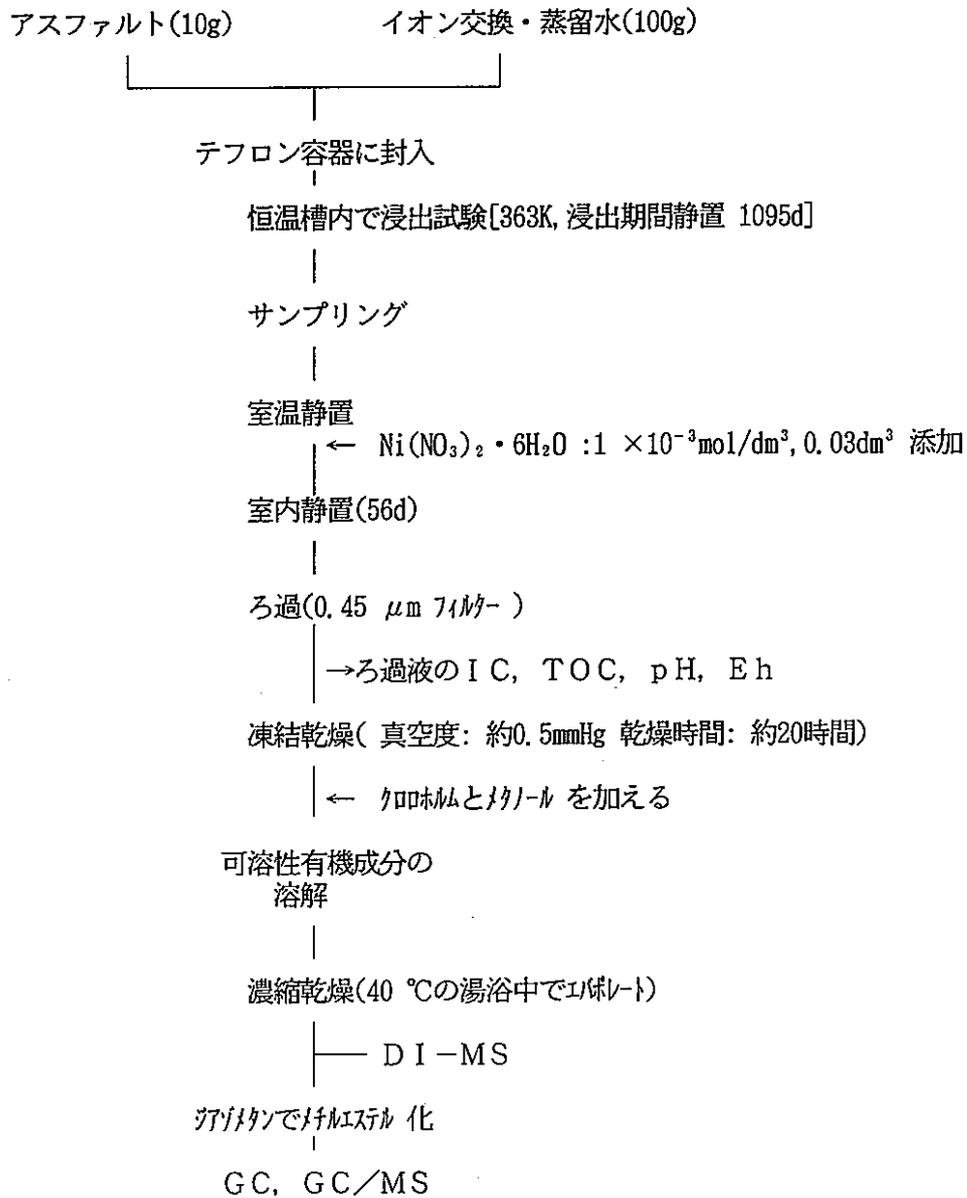


図-6 AH (Ni) 試験手順及び分析手順

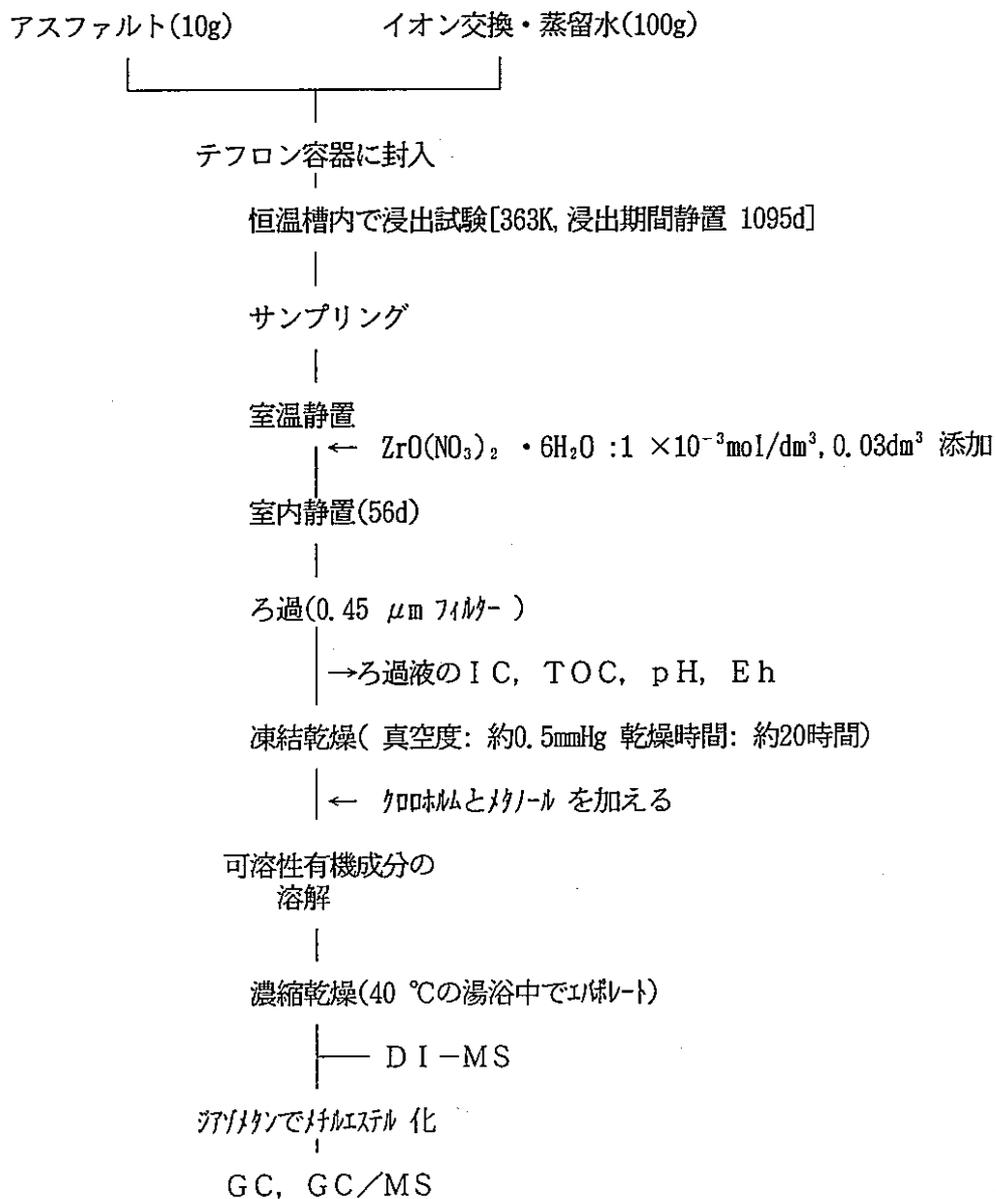


図-7 AH [Zr] 試験手順及び分析手順

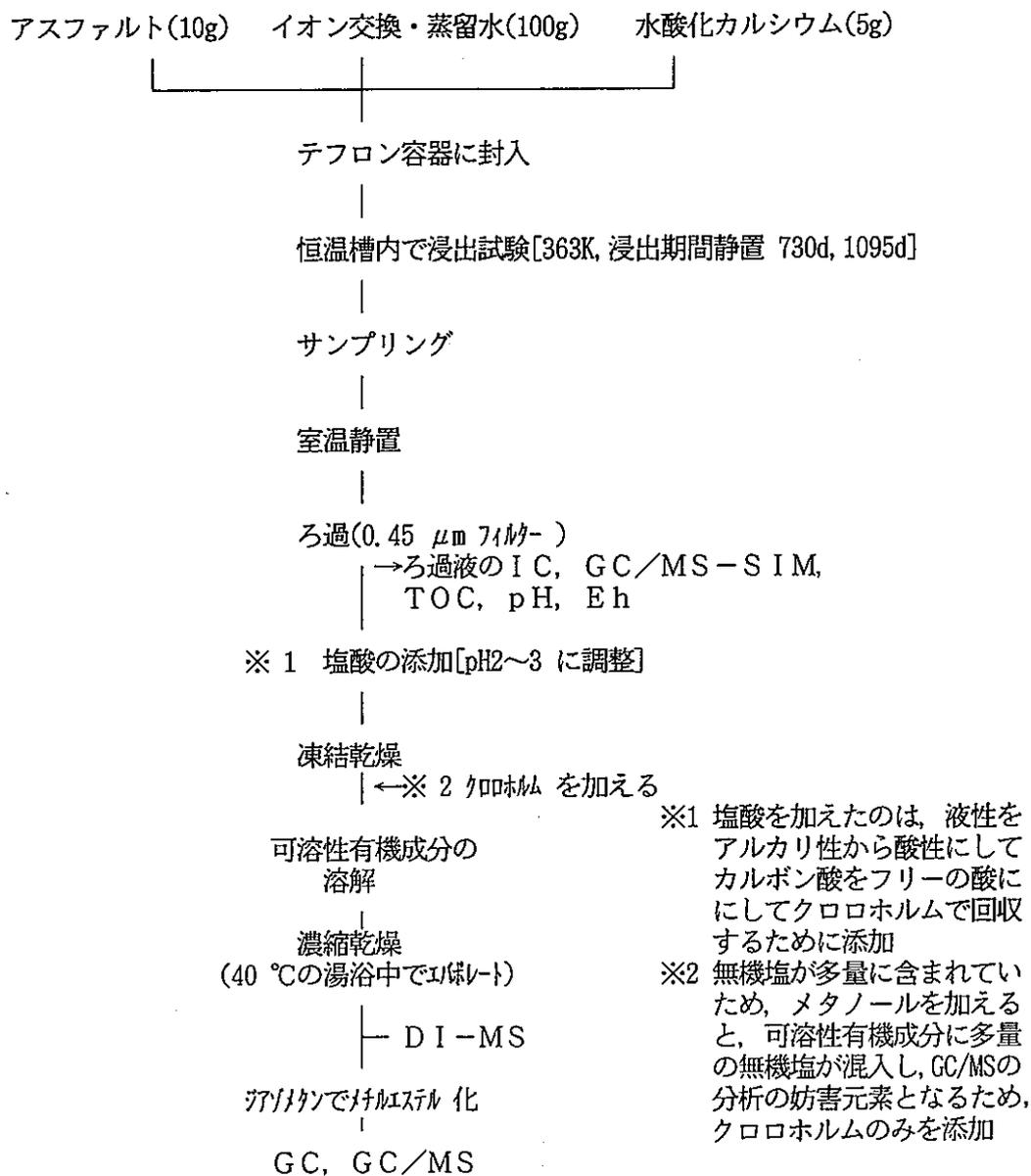


図-8 ACH試験手順及び分析手順

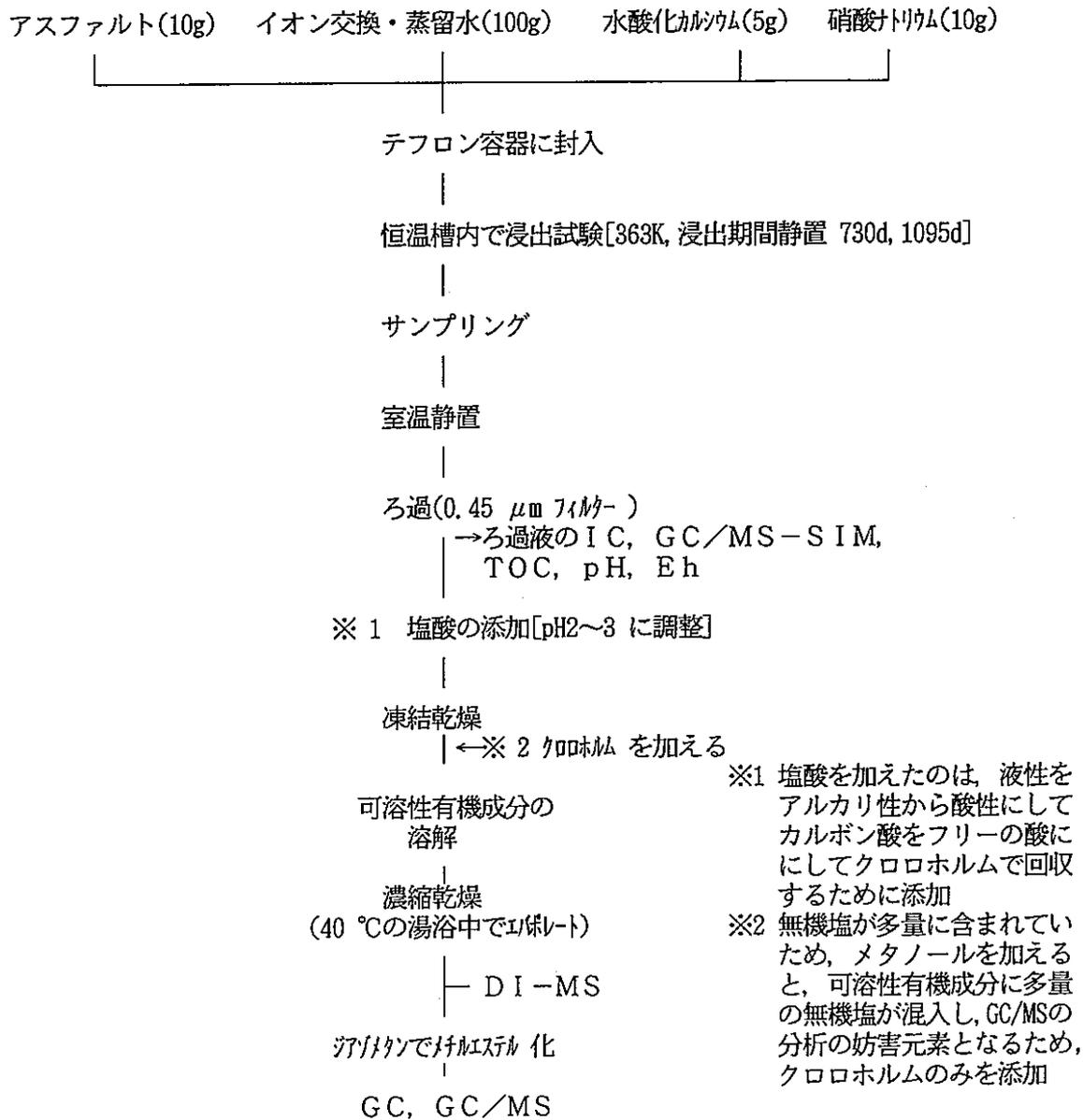


図-9 ACNH試験手順及び分析手順

表-2 分析試料明細

浸出期 (d)	7377燃料化学的劣化試験条件							
	単純系浸出試験					複合系浸出試験		NaOH 浸出試験 AOH 注8)
	AH 注1)	AH/Ni 注2)	AH/Zr 注3)	AH[Ni] 注4)	AH[Zr] 注5)	ACH 注6)	ACNH 注7)	
28	○注11	○注11	○注11	○注9	○注11	○注11	○注10	○注12
28B	○注11	○注11	○注11	○注9	○注11	○注11	○注10	○注12
56	○注11	○注11	○注11	○注11	○注11	○注11	○注11	○注12
91	○注9	○注9	○注9	○注11	○注11	○注11	○注11	
91B	○注9	○注9	○注9	○注11	○注11	○注11	○注11	
182	○注11	○注11	○注11	○注11	○注1	○注12	○注12	
364	○注11	○注11	○注11	○注12	○注12	○注12	○注12	
364B	○注11	○注11	○注11	○注12	○注12	○注12	○注12	
2y	○注12	○注12	○注12	○注12	○注12	●	●	
3y	●	●	●	●	●	●	●	

7377燃料放射線劣化試験条件		
照射線量(Gy)	A1 γ, A10 γ 注13)	AH1 γ, AH10 γ 注14)
1 MG y	○注13	○注14
1 0 MG y	○注13	○注14
1 0 MG y B	—	○注14

●: 今回報告分の試料
○: 既分析終了試料
(動燃技術資料化)

注1)AH : 7377燃料10g+イオン交換蒸留水0.1dm³, 363K

注2)AH/Ni : 7377燃料10g+Ni(NO₃)₂・6H₂O(1×10⁻³モル/l)0.1dm³, 363K

注3)AH/Zr : 7377燃料10g+Zr(NO₃)₂・2H₂O(1×10⁻³モル/l)0.1dm³, 363K

注4)AH[Ni]:7377燃料10g+イオン交換蒸留水0.1dm³+Ni(NO₃)₂・6H₂O(0.03dm³, 2.75 × 10⁻⁵ mol), 363K [Ni試薬は浸出終了後に添加し, 56 日静置]

注5)AH[Zr]:7377燃料10g+イオン交換蒸留水0.1dm³+Zr(NO₃)₂・2H₂O(0.03dm³, 3.26 × 10⁻⁵ mol), 363K [Zr試薬は浸出終了後に添加し, 56 日静置]

注6)ACH : 7377燃料10g+イオン交換蒸留水0.1dm³+水酸化カルシウム(0.067モル), 363K

注7)ACNH : 7377燃料10g+イオン交換蒸留水0.1dm³+水酸化カルシウム(0.067モル)+硝酸ナトリウム(0.1mol), 363K

注8)AOH : 7377燃料10g+水酸化ナトリウム 0.1dm³(10モル), 363K

注9) PNC PN8410 94-078

注10) PNC PN8410 94-281

注11) PNC PN8410 95-202

注12) PNC PN8410 96-256

注13)7377燃料 単体を大気下で照射(A1 γ, A10 γ)

注14)7377燃料 を水に浸けて照射(AH1 γ, AH10 γ)

注15) 表中の浸出期間及び放射線照射にB が付いているのはブランク試料を示し, 試験条件は7377燃料無しで, その他条件は各試験条件と同様である。

3. 試験結果

3.1 大気雰囲気アスファルト化学的劣化試験

(1) ブランク及び浸出液のpH

〈分析試料〉

アスファルト化学的劣化試験 : AH1095d, AH/Ni1095d, AH/Zr1095d, AH[Ni]1095d
 AH[Zr]1095d, ACH730d, 1095d, ACNH730d, 1095d

表-3にpHの結果を示す。

表- 3 ブランク及び浸出液のpH

アスファルト化学的劣化試験							
浸出期間 (d)	単純系劣化試験					複合系劣化試験	
	AH	AH/Ni	AH/Zr	AH[Ni]	AH[Zr]	ACN	ACNH
28	4.10	3.96	2.79	3.68	3.34	12.75	12.18
ブランク	4.87	3.88	2.78	3.88	3.41	12.63	12.18
56	3.67	3.69	2.77	3.74	3.33	12.53	12.66
91	3.53	3.99	2.60	3.47	3.22	12.35	12.55
ブランク	4.49	—	2.66	4.33	3.39	12.43	12.55
182	3.28	3.24	2.60	3.42	3.24	12.44	12.47
364	2.95	2.89	2.63	3.85	2.99	12.41	12.58
ブランク	5.99	3.79	2.64	4.10	3.50	12.45	12.62
2y	2.39	2.31	2.12	2.44	2.41	12.38	12.27
3y	2.08	2.09	2.11	2.16	1.25	12.84	12.75

注) 表中の「—」はサンプル液量が十分で無かったために、測定が出来なかったものを示し、 線枠内のpHは今回の測定値を示す。

なお、試験に使用したイオン交換・蒸留水のpHは約7 ±0.2 である。

pHの測定結果表-3から、化学的劣化の浸出液のpHは単純系劣化試験の全体な傾向として傾向として pH は浸出日数の増加に伴い緩やかに酸性側に変化する傾向を示した。

複合系劣化試験, ACH, ACNH について、初期段階に浸出液に水酸化カルシウムを添加していることから、pHはアルカリ性を示している。ACN は浸出日数の増加に伴い酸性側に変化する傾向を示したが、1095dでは若干ではあるがpHがアルカリ側に変化した。ACNHは逆に、浸出日数の増加に伴い、液pHはアルカリ側になる傾向を示した。

両劣化試験での浸出液のpHが酸性側へ変化した原因は、アスファルトから浸出する有機酸¹⁾によるものと考えられた。しかし、ACNH の浸出液のpHがアルカリ側に変化した原因については不明である。

(2) ブランク及び浸出液のEh

〈分析試料〉

①アスファルト化学的劣化試験 : AH1095d, AH/Ni1095d, AH/Zr1095d, AH[Ni]1095d
 AH[Zr]1095d , ACH730d, 1095d
 ACNH 730d, 1095d

表-4にEhの結果を示す。

表- 4 ブランク及び浸出液のEh

アスファルト化学的劣化試験							
浸出期間 (d)	単純系劣化試験					複合系劣化試験	
	AH	AH/Ni	AH/Zr	AH[Ni]	AH[Zr]	ACN	ACNH
28	556	519	560	595	548	159	142
ブランク	565	609	577	626	553	157	143
56	543	521	565	513	545	156	162
91	574	545	602	515	532	178	180
ブランク	594	—	661	525	559	167	197
182	518	491	549	512	485	70	80
364	505	504	540	523	511	156	148
ブランク	427	535	591	525	488	127	172
2y	444	462	533	594	562	243	267
3y	560	547	570	505	546	166	180

注) 表中の「—」はサンプル液量が十分で無かったために、測定が出来なかったものを示し、——線枠内のEhは今回の測定値を示す。

また、試験に使用したイオン交換・蒸留水のEhは約470mV ±10mVである。

尚、表中のE h値は、飽和KCl-AgCL電極で測定した値を標準水素電極(N. H. E) に換算したものである。

換算は以下の通りである。

$$\text{飽和KCl-AgCL} = +200.1 - 0.97(t - 25) \text{ mV vs N. H. E}$$

$$\approx 204 \text{ mV} \quad (t = \text{測定温度})$$

Ehの測定結果表-4から、化学的劣化の浸出液のEhは単純系劣化試験及び複合系劣化試験とも、酸化性雰囲気下で劣化試験が行われたことが分かる。

(3) 浸出液のTOC

<分析試料>

アスファルト化学的劣化試験 : AH1095d, AH/Ni1095d, AH/Zr1095d, AH[Ni]1095d
 AH[Zr]1095d, ACH730d, 1095d
 ACNH730d, 1095d

表-5に浸出液のTOC結果を示す。

表- 5 浸出液のTOC

アスファルト化学的劣化試験								
浸出期間 (d)	単純系劣化試験					複合系劣化試験		7ヵ月劣化 試験 AOH
	AH	AH/Ni	AH/Zr	AH[Ni]	AH[Zr]	ACH	ACNH	
28	7.5	11	13	13	10	18	31	380
7ヵ月	—	—	—	4	—	—	16	
56	22	27	24	21	22	32	24	
91	32	49	40	29	37	46	58	
7ヵ月	4	5	9	—	—	10	1	
182	71	88	70	52	66	110	140	
364	200	200	190	140	180	250	250	
7ヵ月	2	—	—	—	—	—	—	
2y	340	340	460	230	340	680	550	
2y	UF:350	—	—	—	—	—	—	
3y	530	410	400	540	490	830	1200	

単位:mg/dm³

定量下限値:0.5mg/dm³

UF: 分画分子量10000 の限外ろ過フィル

注) 表中の「—」はサンプル液量が十分で無かったために、測定が出来なかったものを示し、——線枠内のTOC は今回の測定値を示す。

各劣化試験液のTOCの経時変化を図-10～図-16に示す。化学的劣化試験では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。しかしながら、このTOCの上昇傾向は、大気下の酸化性条件で取得したデータである。前報でも報告した通り、当方の試験条件とほぼ同一の低酸素条件下で実施された英国AEAでのアスファルト劣化試験⁸⁾でのTOCは約300dの浸出日数においても10～20mg/dm³程度で飽和状態となっている。以上より、アスファルトの劣化反応は低酸素条件よりも酸素リッチな酸化性条件の方が、著しい劣化傾向を示すことが分かった。

また、TOC値を各劣化試験での最大浸出日数でのアスファルト1g当たりから浸出する有機物量に換算すると、化学的劣化試験の単純系劣化試験では、AH1095d浸出液:5300 μgC/g-アスファルト, AH/Ni1095d浸出液:4100 μgC/g-アスファルト, AH/Zr1095d浸出液:4000 μgC/g-アスファルト, AH[Ni]1095d浸出液:5400 μgC/g-アスファルト, AH[Zr]の1095d浸出液:4900 μgC/g-アスファルトである。

複合系劣化試験では、ACH730d浸出液：6800 $\mu\text{gC/g}$ -アスファルト，ACH1095d浸出液：8300 $\mu\text{gC/g}$ -アスファルト，ANCH730d浸出液：5500 $\mu\text{gC/g}$ -アスファルト，ANCH1095d浸出液：12000 $\mu\text{gC/g}$ -アスファルトとなった。アスファルトからの有機物の浸出量を単純系と複合系劣化試験を比較するとアルカリ液である複合系劣化試験の方が著しく高い劣化の傾向を示し、アルカリによるアスファルトの加水分解による劣化反応が過剰に促進したことが推定される。

化学的劣化試験での単純系と複合系劣化試験における有機物浸出量を比較すると、浸出液がアルカリである複合系劣化試験の方が、単純系の酸性の浸出液よりも有機物浸出量が高い値を示している点についても、アルカリ劣化反応の促進効果が見られた。なお、同様に、英国AEAでのアスファルト劣化試験⁷⁾でもアスファルトのアルカリ劣化反応の促進効果が確認されている。

(4) 浸出液中の可溶性有機成分の分子量測定

〈分析試料〉

アスファルト化学的劣化試験：AH1095d, AH/Ni1095d, AH/Zr1095d, AH[Ni]1095d
 AH[Zr]1095d, ACH730d, 1095d
 ACNH730d

分子量測定の測定方法は、DI/CIMS（直接導入化学イオン化質量分析法）により、実施した。DI/CIMSの測定結果を参考資料-1に示す。

いずれのアスファルト劣化試験における浸出液中の可溶性有機成分の分子量は400程度までの比較的分子量の有機成分から構成されていることがわかった。また、単純系劣化試験及び複合系劣化試験において、コハク酸やグルタル酸などの脂肪族ジカルボン酸由来と思われるピークが主体であった。このことから、単純系劣化試験及び複合系劣化試験の両試験において、アスファルトの酸化反応が進んでいることが考えられる。

(5) 浸出液中の可溶性有機成分の定性・定量

1) 低分子量カルボン酸の定量

〈分析試料〉

アスファルト化学的劣化試験：AH1095d, AH/Ni1095d, AH/Zr1095d, AH[Ni]1095d
 AH[Zr]1095d, ACH730d, 1095d
 ACNH730d, 1095d

T R U核種との錯体形成においてアスファルトから浸出する有機配位子として考えられるカルボン酸の分析として、英国AEAのアスファルト劣化試験⁸⁾及びL. R. VAN-LOON¹⁰⁾らにおいて確認されたカルボン酸等を参考にし、且つ、分子量が100以下の低分子量のカルボン酸の定性・定量に適しているIC及びGC/MS-SIM分析で確認できるギ酸、酢酸、シュウ酸を定量した。

分析結果を表-6に示す。また、各劣化試験のIC及びGC/MS-SIM分析値による低分子量のカルボン酸のギ酸及び酢酸の経時変化を図-17～図-22に示す。なお、経時変化の図は連続的にカルボン酸が測定された試験のみを示した。

化学的劣化試験ではギ酸、酢酸が主要な有機成分であり、シュウ酸濃度は非常に低か

った。

以上の結果から、大気下での化学的劣化試験では、アスファルトから浸出する可溶性有機成分は、ギ酸と酢酸が生成するような反応が選択的に起こっていることが推定される。

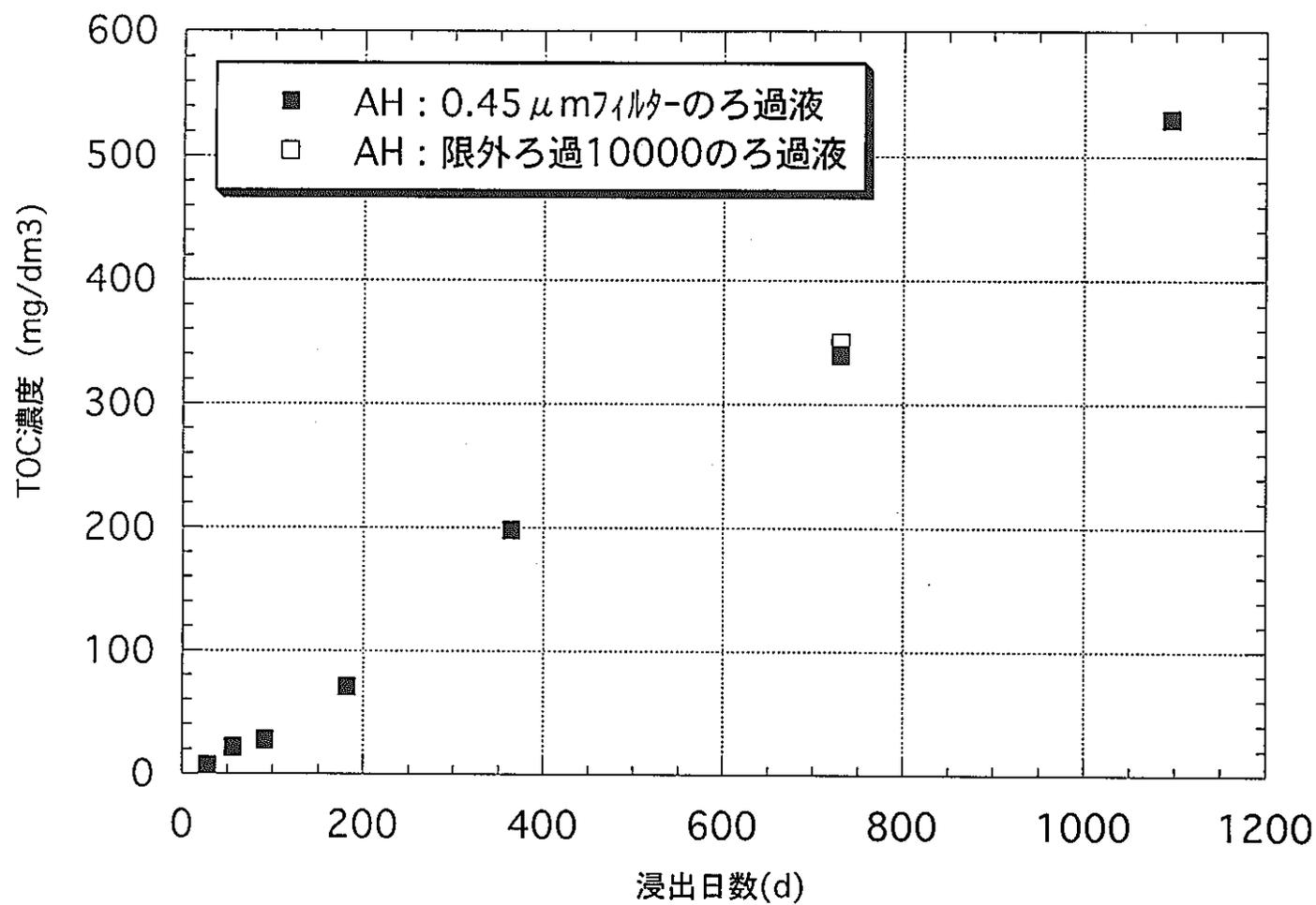


図-10 AH試験のTOC経時変化

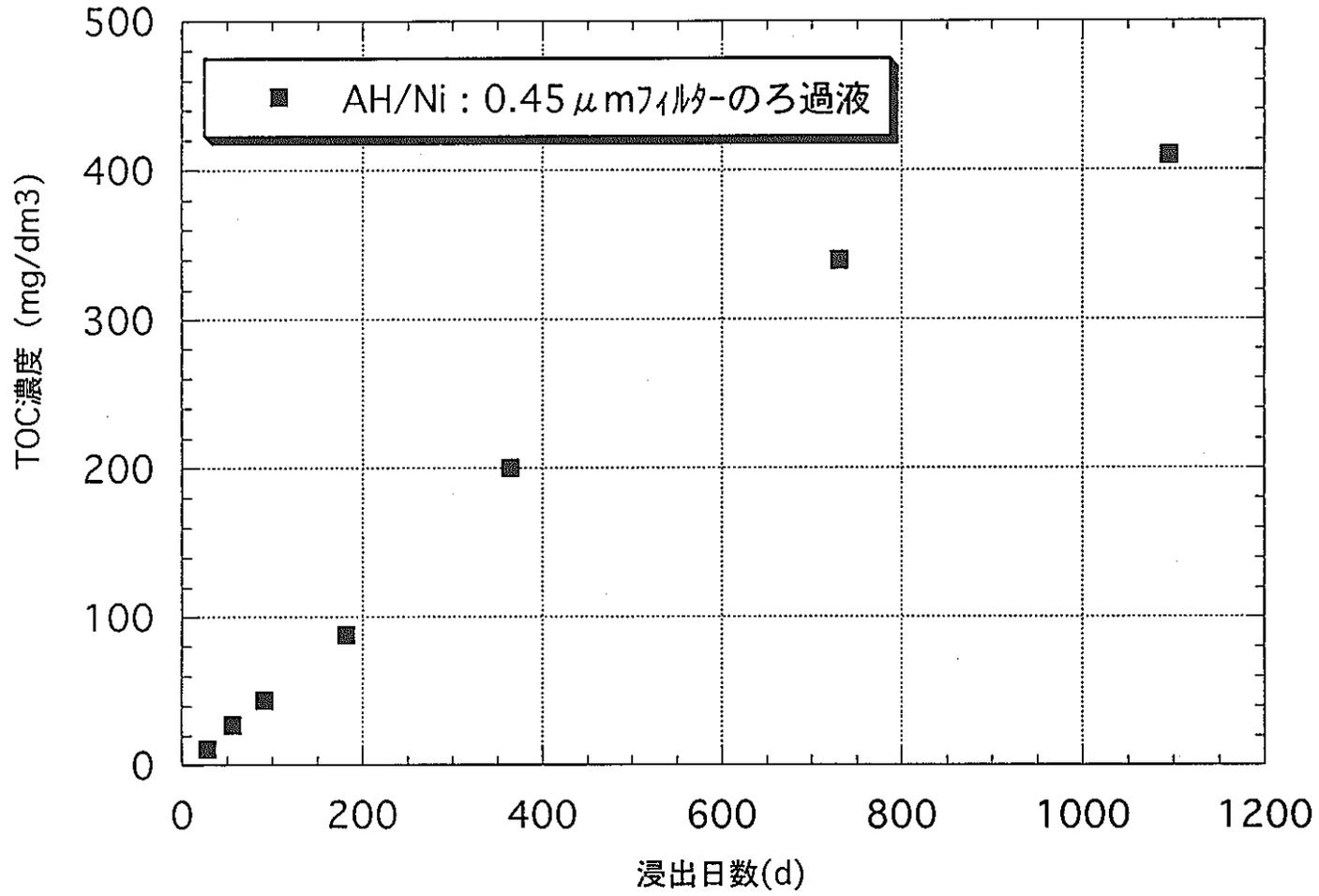


図-11 AH/Ni試験のTOC経時変化

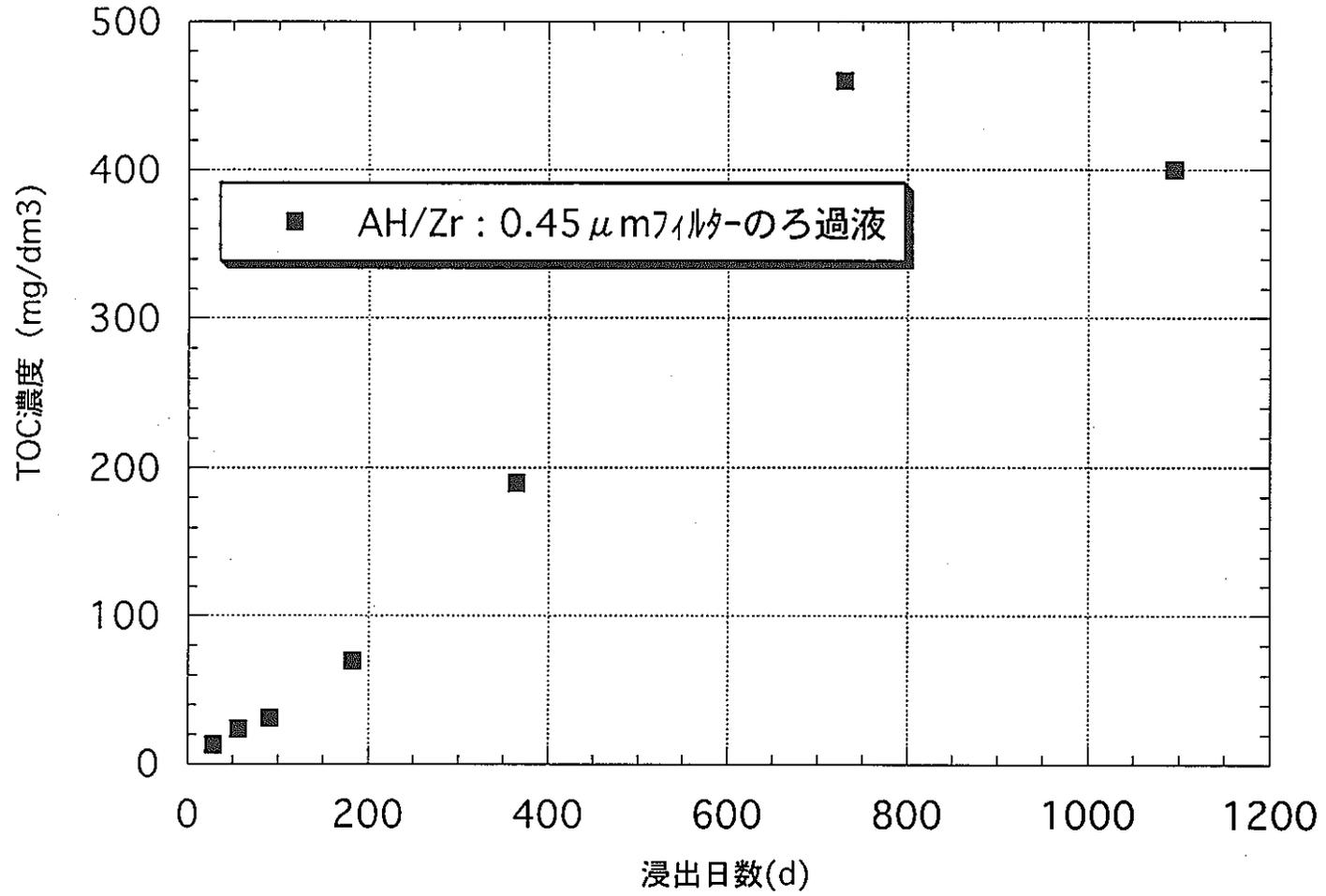


図-12 AH/Zr試験のTOC経時変化

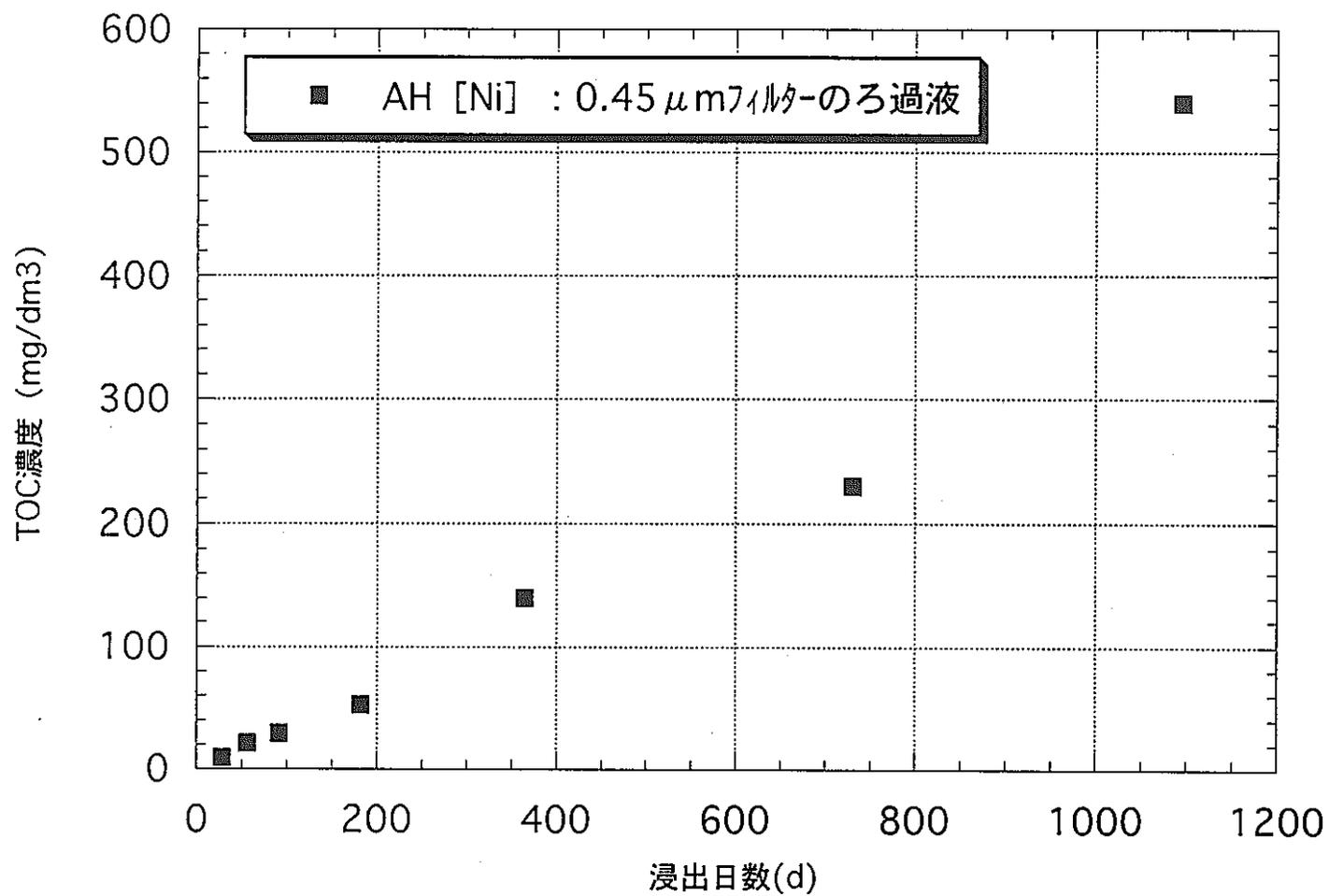


図-13 AH [Ni] 試験のTOC経時変化

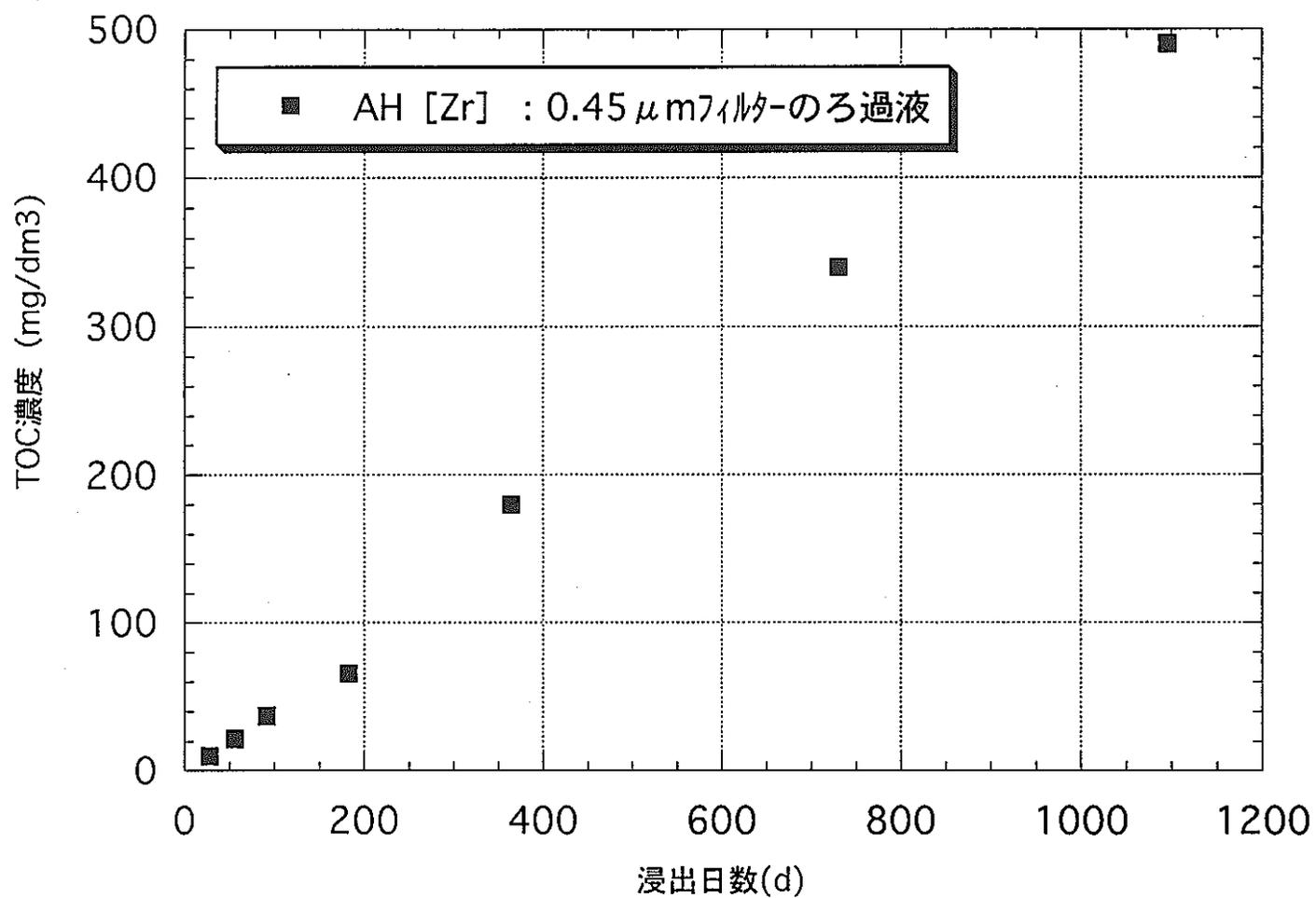


図-14 AH [Zr] 試験のTOC経時変化

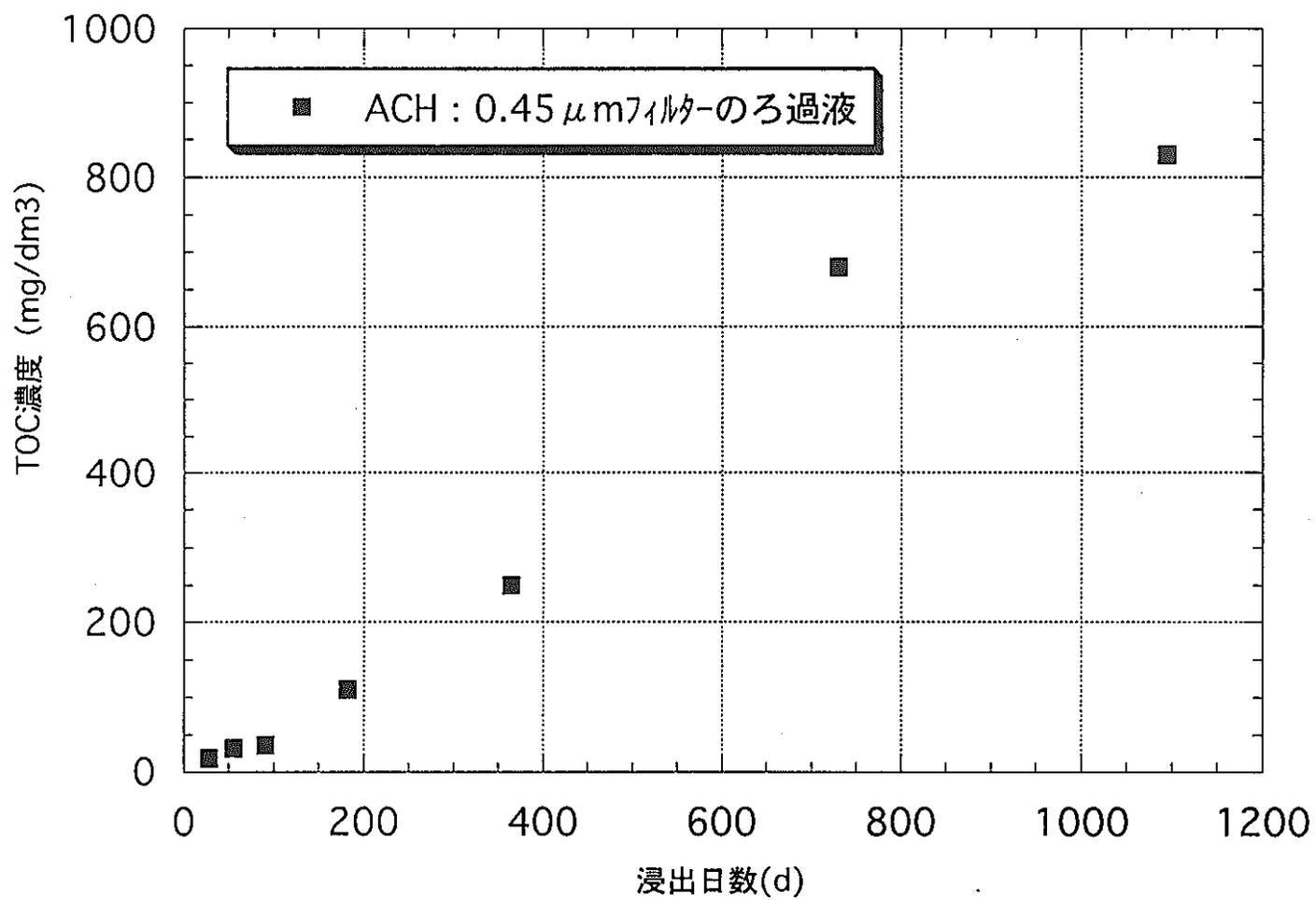


図-15 ACH試験のTOC経時変化

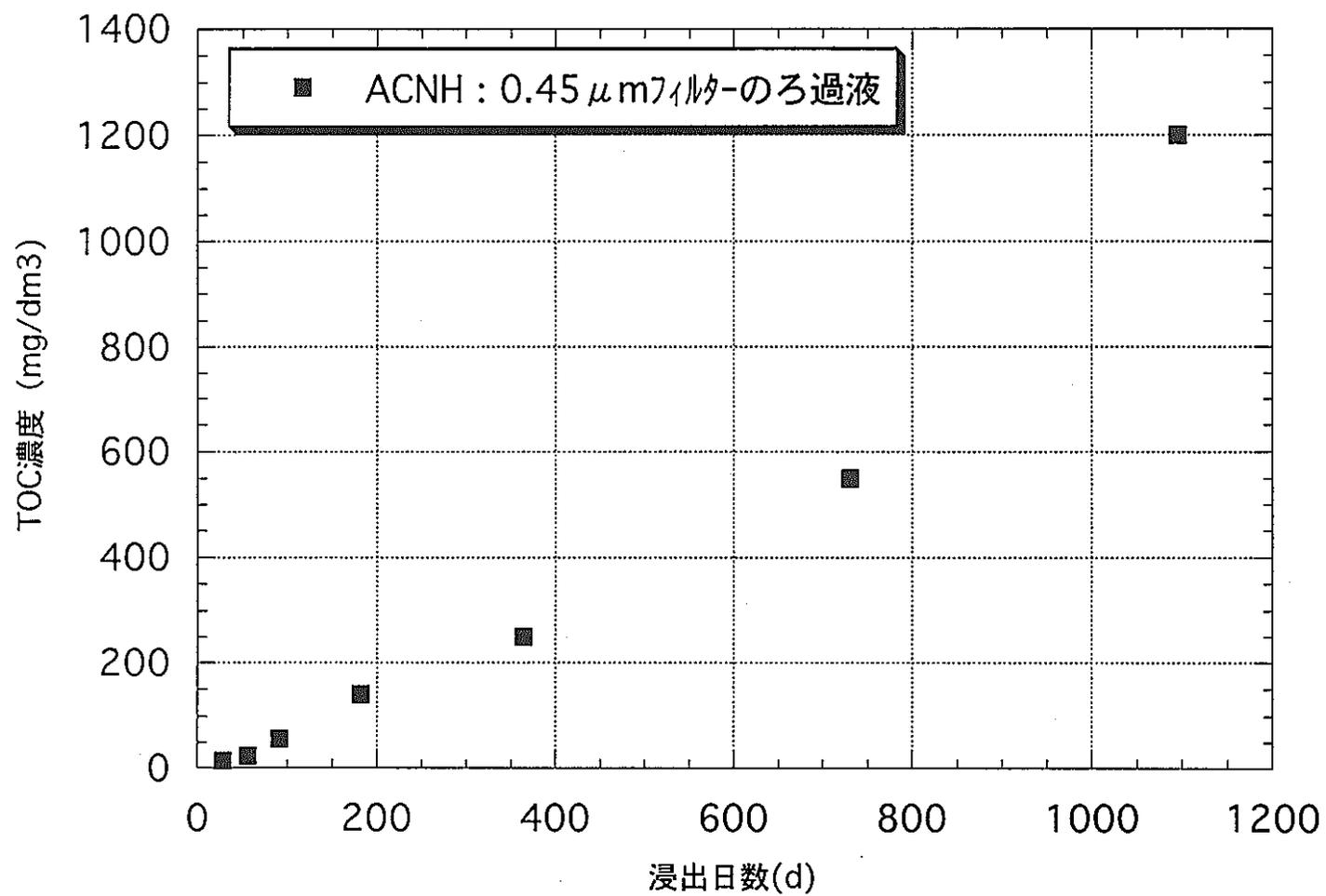


図-16 ACNH試験のTOC経時変化

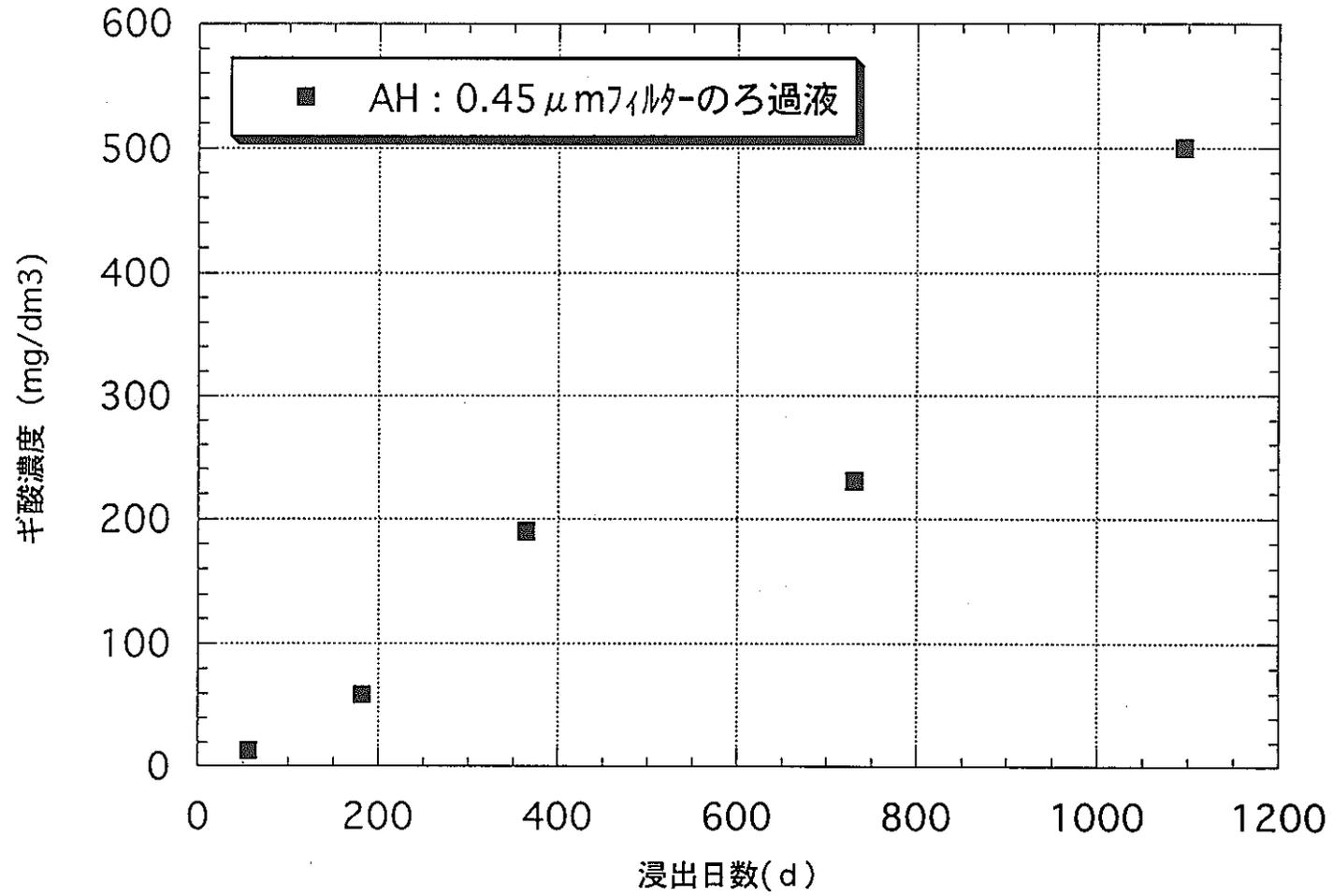


図-17 AH試験のギ酸濃度経時変化

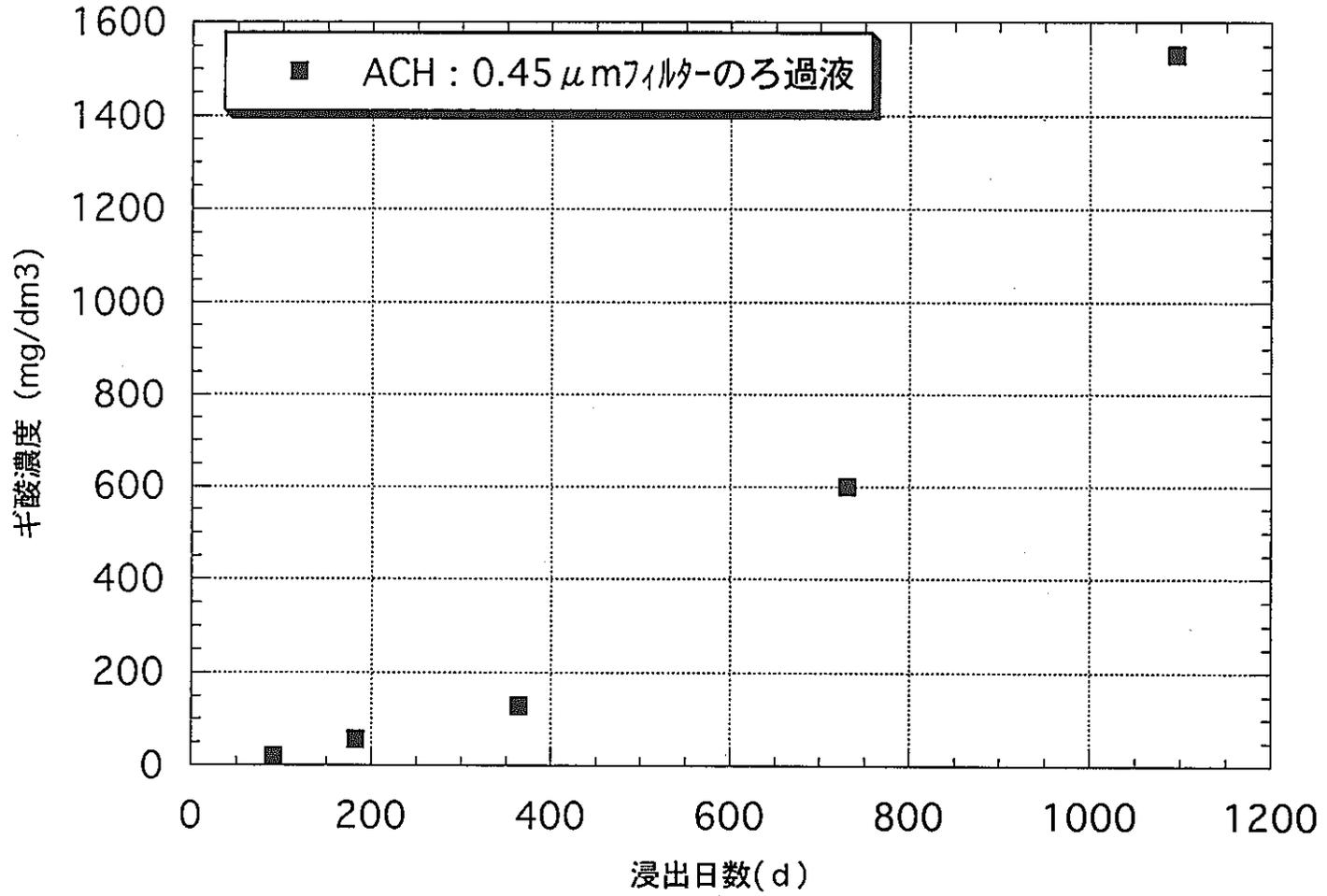


図-18 ACH試験の酢酸濃度経時変化

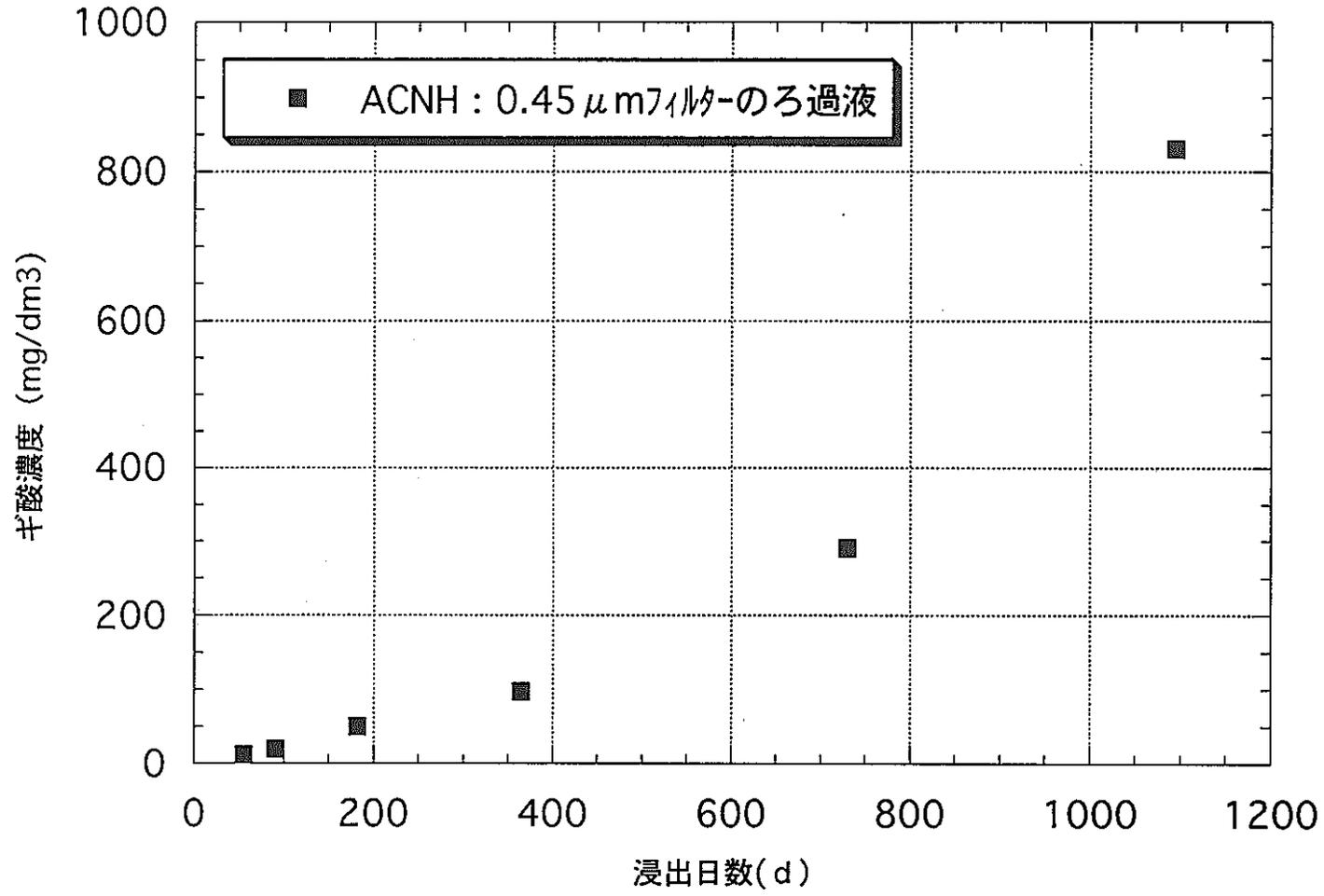


図-19 ACNH試験のギ酸濃度経時変化

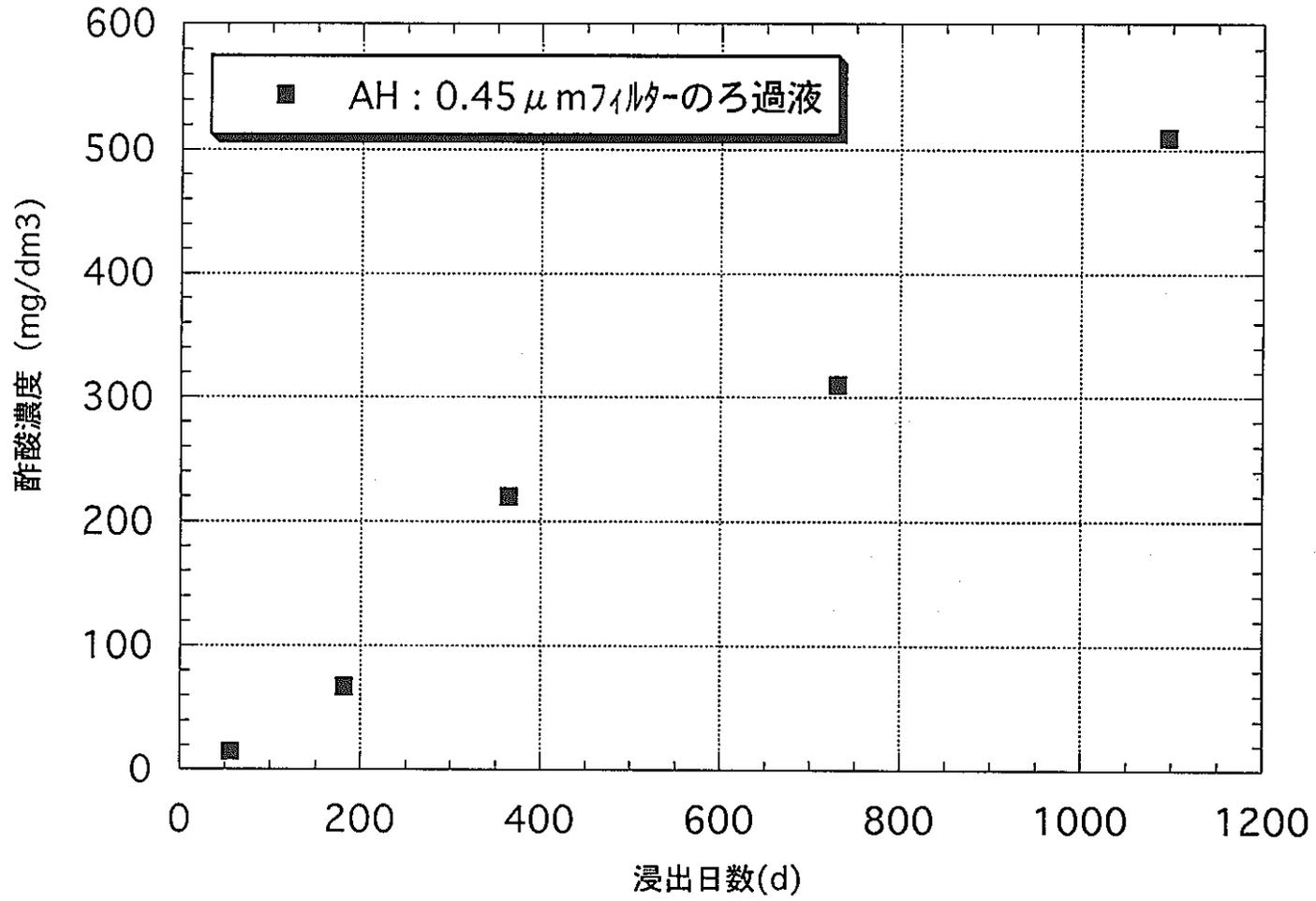


図-20 AH試験の酢酸濃度経時変化

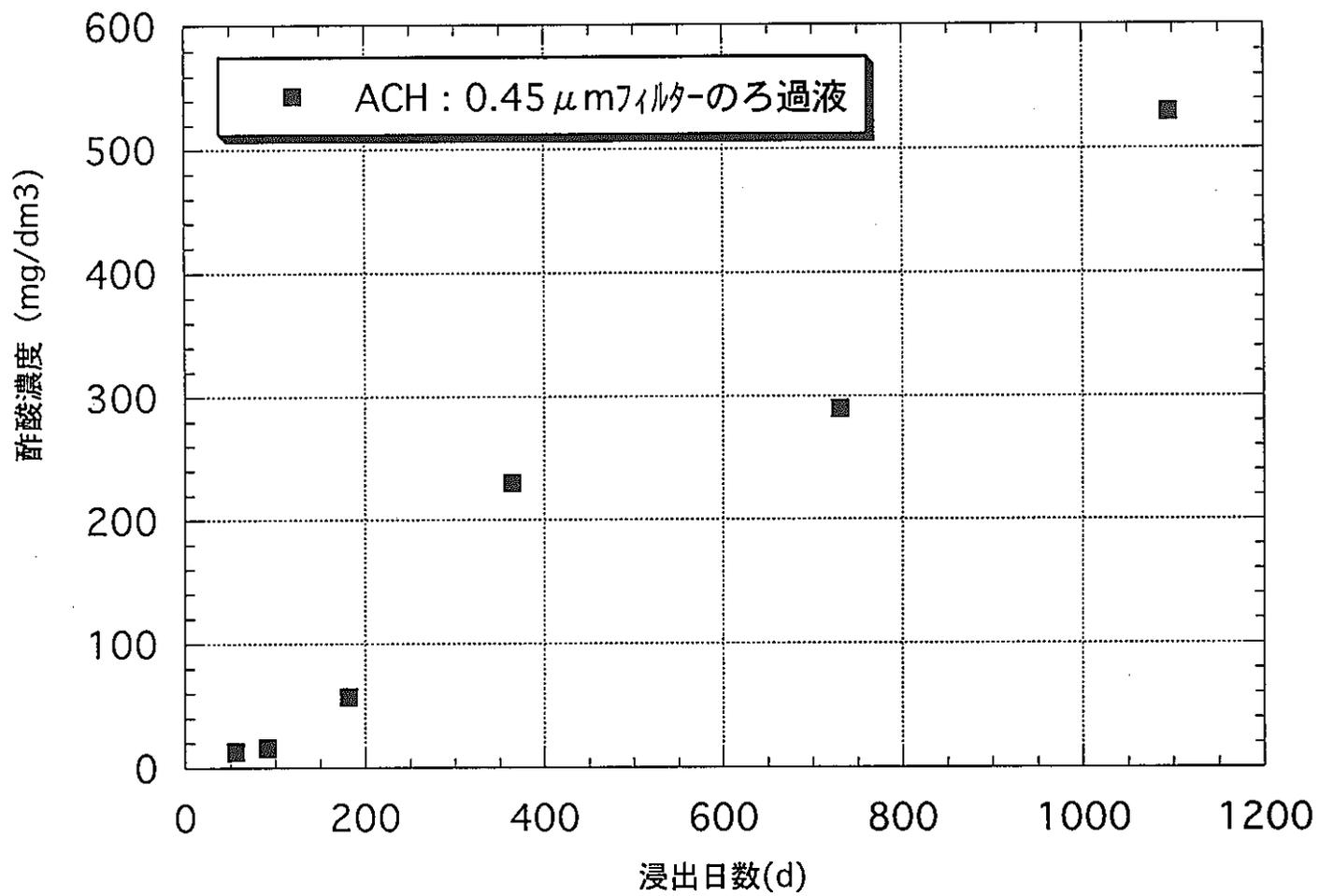


図-21 ACH試験の酢酸濃度経時変化

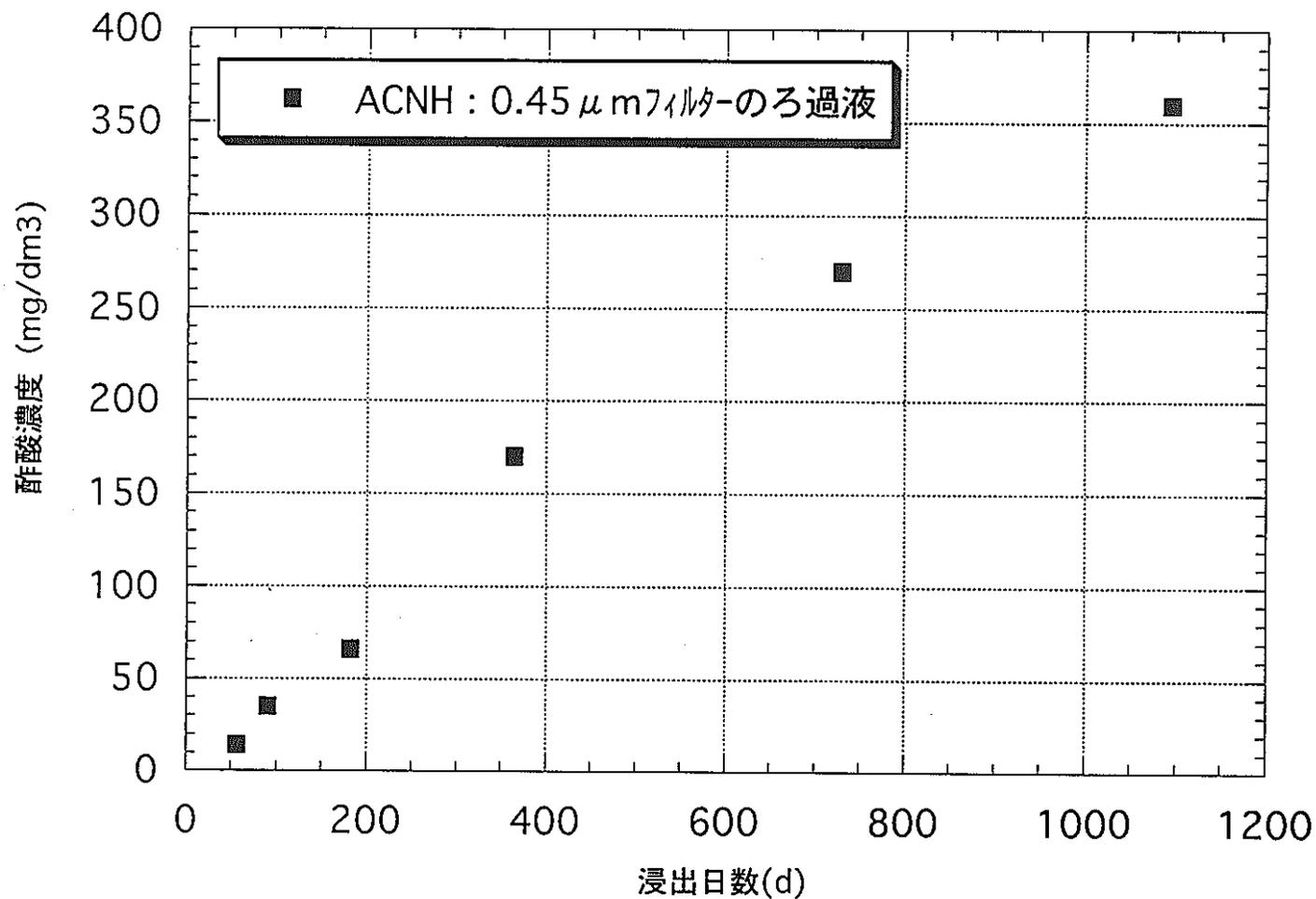


図-22 ACNH試験の酢酸濃度経時変化

表- 6 低分子量カルボン酸の分析結果

試験条件		浸出期間(d)								
		28	28 フランク	56	91	91 フランク	182	364	730	1095
ギ酸	AH	ND	—	13	—	—	59	190	230	500
	AH/ Ni	—	—	—	—	—	—	—	300	420
	AH/ Zr	—	—	—	—	—	—	—	290	370
	AH [Zr]	—	—	—	—	—	—	65	—	470
	AH [Ni]	—	—	—	—	—	—	—	—	490
	ACH	ND	—	ND	21	—	57	130	600	1530
	ACNH	—	ND	12	20	ND	50	97	290	830
酢酸	AH	ND	—	15	—	—	67	220	310	510
	AH/ Ni	—	—	—	—	—	—	—	440	390
	AH/ Zr	—	—	—	—	—	—	—	410	350
	AH [Zr]	—	—	—	—	—	—	95	—	480
	AH [Ni]	—	—	—	—	—	—	—	—	470
	ACH	ND	—	13	16	—	57	230	290	530
	ACNH	—	ND	14	35	ND	66	170	270	360
シユウ酸	AH	—	—	—	—	—	—	—	—	8
	AH/ Ni	—	—	—	—	—	—	—	—	13
	AH/ Zr	—	—	—	—	—	—	—	—	5
	AH [Zr]	—	—	—	—	—	—	0.2	—	5
	AH [Ni]	—	—	—	—	—	—	—	—	10
	ACH	—	—	—	—	—	—	4	2	6
	ACNH	—	—	—	—	—	—	—	5	8

検出下限値; ギ酸, 酢酸: < 10mg/dm³

単位: mg/dm³

注) 表中の「—」は分析を行っていないもの。
また、——線枠内は今回の分析値を示す。

2)* 低分子量有機成分の定性・定量

<分析試料>

アスファルト化学的劣化試験 : AH1095d, AH/Ni1095d, AH/Zr1095d, AH[Ni]1095d
 AH[Zr]1095d, ACH730d, 1095d
 : ACNH730d, 1095d

* 低分子量有機成分: メチルエステル化後の分子量が100 ~400 程度のGC分析が可能な有機成分を言う。(分析の前処理時に揮発してしまうギ酸, 酢酸よりは高沸点の有機成分)

TRU核種と錯体形成するカルボン酸の内, モノカルボン酸はGC分析が可能であるが, 多価カルボン酸はそのままではGC分析できないため, メチルエステル化することによりGC分析が可能となる。そこで, 分析試料はメチルエステル化の処理を実施した。

また, 複合系劣化試験の分析試料には塩酸を加え, 分析試料をアルカリ性から酸性に変え, 液中のカルボン酸をフリーの酸にしてクロロホルムで回収する方法を採用し回収する方法を採用した。

メチルエステル化後の上記9 試料において, 検出された低分子量有機成分の内, 主要成分はコハク酸であり, 表-7に各分析試料のコハク酸定量分析結果を示す。なお, その他の成分は脂肪族ジカルボン酸, ケトカルボン酸, 芳香族多価カルボン酸などの脂肪族であった。

表-7 コハク酸定量分析結果

		浸出期間 (d)	
		730	1095
アスファルト化学的劣化試験	試験条件	コハク酸	
	AH	—	9.5(3.9)
	AH/Ni	—	16.0(6.5)
	AH/Zr	—	8.0(3.3)
	AH[Zr]	—	N D
	AH[Ni]	—	4.2(1.7)
	ACH	N D	N D
	ACNH	N D	0.2(0.1)

検出限界値 0.1 mg/dm^3 単位: $\text{mg/dm}^3</math>
 注) 表中の「—」は分析を行っていないものを示す。$

また, 一線枠内は今回の分析した値を示す。なお, 表中の() はTOC換算値を示す。

以下に, 各試料中のコハク酸以外の有機成分を示す。

①単純系劣化試験, AH の1095d 浸出液のGC分析結果を図-23 及びGC/MS 分析結果を図-24 に示す。また, GC/MS のマススペクトル解析データのまとめを表-8 に示す。

なお, 参考資料-2 にGC/MS マススペクトル解析データを示す。

②単純系劣化試験, AH/Niの1095d 浸出液のGC分析結果を図-25 及びGC/MS 分析結果を図-26 に示す。また, GC/MS のマススペクトル解析データのまとめを表-9 に示す。

なお, 参考資料-3 にGC/MS マススペクトル解析データを示す。

③単純系劣化試験, AH/Zrの1095d 浸出液のGC分析結果を図-27 及びGC/MS 分析結果を

図-28 に示す。また、GC/MS のマススペクトル解析データのまとめを表-10に示す。

なお、参考資料- 4にGC/MS マススペクトル解析データを示す。

④単純系劣化試験, AH[Zr] の1095d 浸出液のGC分析結果を図-29 及びGC/MS 分析結果を図-30に示す。また、GC/MS のマススペクトル解析データのまとめを表-11に示す。

なお、参考資料- 5にマススペクトル解析データを示す。

⑤単純系劣化試験, AH[Ni] の1095d 浸出液のGC分析結果を図-31 及びGC/MS 分析結果を図-32に示す。また、GC/MS のマススペクトル解析データのまとめを表-12に示す。

なお、参考資料- 6にマススペクトル解析データを示す。

⑥複合系劣化試験, ACHの730d浸出液のGC分析結果を図-33 及びGC/MS 分析結果を図-34 に示す。また、GC/MSのマススペクトル解析データを表-13 に示す。

更に、ACH1095d 浸出液のGC分析結果を図-35 及びGC/MS 分析結果を図-36に示す。

また、GC/MS のマススペクトル解析データのまとめを表-14に示す。

なお、参考資料- 7にACH 730d浸出液のGC/MS マススペクトル解析データ及び参考資料- 8にACH1095d浸出液のGC/MS マススペクトル解析データを示す。

⑦複合系劣化試験, ACNH の730d浸出液のGC分析結果を図-37 及びGC/MS 分析結果を図-38 に示す。また、GC/MSのマススペクトル解析データを表-15 に示す。

更に、ACNH1095d浸出液のGC分析結果を図-39 及びGC/MS 分析結果を図-40に示す。

また、GC/MS のマススペクトル解析データのまとめを表-16に示す。

なお、参考資料- 9にACNH730d浸出液のGC/MS マススペクトル解析データ及び参考資料- 10にACNH1095d 浸出液のGC/MS マススペクトル解析データを示す。

3)中高分子量有機成分の定性・定量

〈分析試料〉

7スファルト化学的劣化試験 : AH1095d

* 中高分子量有機成分: 非メチル 化GCで検出されない分子量数百以上の高分子量成分や多価アルコールなどの高極性有機化合物を言う。

メチルエステル化だけではGC分析で検出されない高極性有機化合物(多価アルコール等)が存在するかどうかを調べるため、TMS化物のGC/MS 分析を行った。分析結果を図-41 に示す。TMS化物のGC/MS 分析により新たな検出成分としてグリコール酸、乳酸などのヒドロキシカルボン酸(1分子中にカルボンキシル基とアルコール性水酸基をもつ化合物の総称)が検出されたが、その濃度約1mg/dm³ オーダーであり、TOCへの寄与は小さいと考えられる。なお、参考資料- 11にGC/MS マススペクトル解析データを示す。

4)凍結乾燥物の分析

〈分析試料〉

7スファルト化学的劣化試験 : AH1095d

凍結乾燥で得られた試料を用い、FT-IR, NMRスペクトルの測定を行った。FT-IR スペクトル結果を図-42 に示し、¹H-NMR スペクトル結果を図-43 に示す。

FT-IR スペクトルでは 1700cm^{-1} 付近にカルボン酸の吸収が見られた。1450～1600 cm^{-1} に芳香環の骨格振動がほとんど見られないことから、脂肪族カルボン酸が主体であることが推定される。その他の吸収は硫酸に由来する。 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルでは2.65ppmにコハク酸由来と考えられるシグナルが検出されたほか、メチルエステル化GC/MS分析で検出されたジカルボン酸、ケトカルボン酸、芳香族カルボン酸にほぼ相当する位置にシグナルが見られた。

炭化水素の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルで1ppm前後に検出される CH_3 、 CH_2 のシグナルがほとんど見られず、カルボニル基の存在を示すシグナルが主であることから、凍結乾燥物即ち、大気下でアスファルトと水によるアスファルト化学的劣化試験では、アスファルトは酸化反応が進行し、酸化により生成したカルボン酸が主要な成分であると考えられる。

5)メタノール系GPC 分取物の定性・定量

〈分析試料〉

アスファルト化学的劣化試験 :AH1095d

従来のGC分析などで検出されない分子量数百以上の高分子量成分が存在の有無を調べるため、メタノール系GPCでの分取を行い、各分取物のFT-IR、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル測定を行った。以下に、メタノール系GPC分取物量を示す。

	重量(mg)	凍結乾燥物中割合(%)	浸出液中(mg/Kg)***
分析重量	46.3	100	
GPC分取物(1)	4.1*	8.9	89
GPC分取物(2)	0.4	0.9	8.7
GPC分取物(3)	0.6*	1.3	13
GPC分取物(4)	16.5	36	360
GPC分取物(5)	14.1**	30	310
計	35.7	77	780
メタノール不溶物	3.2	6.9	

* 一部シロキサン(分析器具に付着したシリコーン等)の汚染を含む重量。

** メタノール溶液を静置して置くと褐色の沈殿が析出。

*** 分取物の重量を浸出液中の濃度に換算した値。

メタノール系GPCクロマトグラムを図-44及び各GPC分取物のFT-IR、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル測定を図-45から図-55に示す。

GPC分取物で一番量が多いGPC分取物(4)ではコハク酸、グルタル酸、レブリン酸などの混合物と推定されるピークを検出した。各GPC分取物のスペクトルはメチルエステル化GC検出されたのと同系統の有機化合物の存在が見られており、FT-IR、 $^1\text{H-NMR}$ 分析結果からもアスファルトの化学的劣化試験での浸出液中に浸出した有機成分は、アスファルトの酸化分解により発生したカルボン酸が主要成分であることが言える。

また、メタノール不溶物の成分は硫酸塩と推定された。

6)浸出液中の錯体分析

〈分析試料〉

アスファルト化学的劣化試験 :AH/Ni1095d, AH/Zr1095d, AH(Ni)1095d, AH(Zr)1095d

錯体分析は、浸出液とMIBK(メチルイソブチル)を分液ロートに入れて振り混ぜ、MIBK層

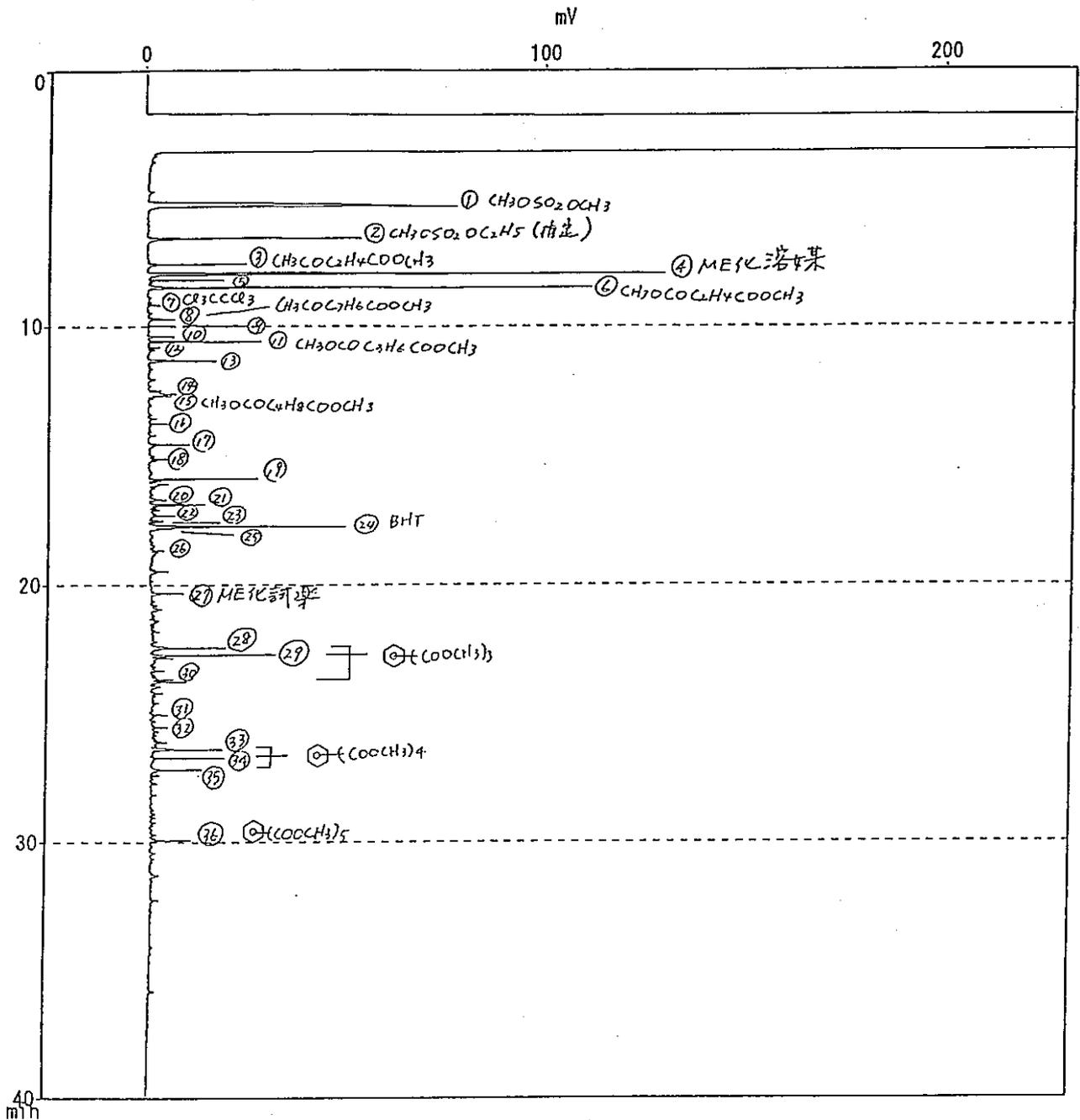
中に抽出される金属イオン(ニッケルまたジルコニウム)をICP 発光分光分析により定量することにより、有機金属錯体の生成の有無を確認することとした。

分析結果を表-17 に示す。分析の結果、いずれの浸出液において MIBK層中の金属イオンは検出限界値以下となった。原因としては、添加した金属イオンと浸出液中の主要成分であるギ酸や酢酸のカルボン酸との錯体生成が十分に行われなかったことが推定される。

表-17 錯体分析結果

試料	MIBK層中のイオン(mg/dm ³)
AH/Ni1095d	<0.01
AH/Zr1095d	<0.01
AH(Ni)1095d	<0.01
AH(Zr)1095d	<0.01

検出限界値:0.01mg/dm³(ICP)



*** ネット *** ファイル=SPLESS.MET
 ** ヘッド **
 コメント : 装置 : 島津GC-17A
 カラム : DB-5、0.25mm*30m
 温度 : 50C(1min.)--8C/min.-->300C(10min.)
 ATTEN.=8

図-23 AH試験, 1095d 浸出液のGC分析結果

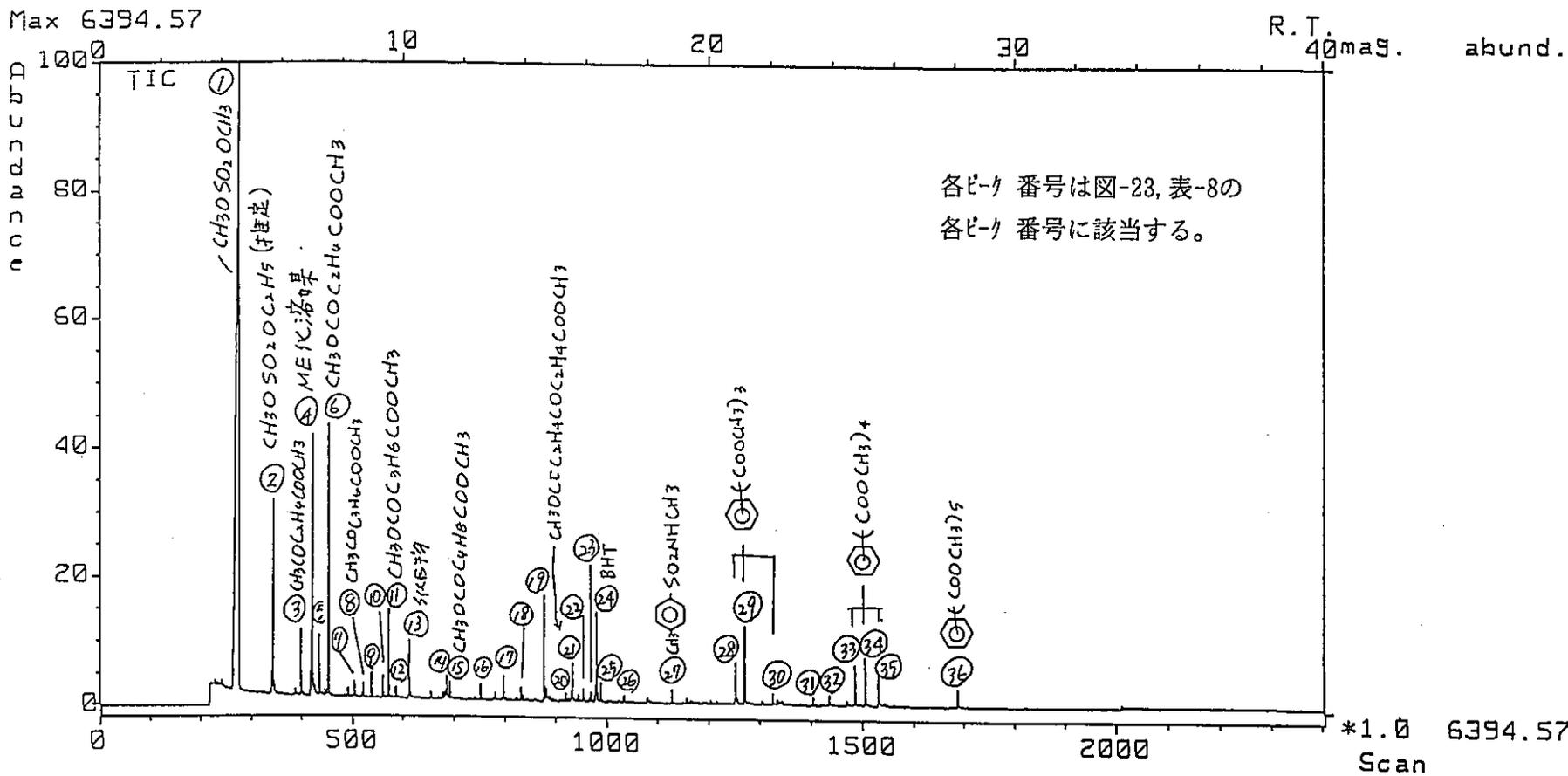


図-24 AH試験, 1095d 浸出液のGC/MS 分析結果

表-8 AH試験, 1095d 浸出液のGC/MS マススペクトル 解析結果(1)

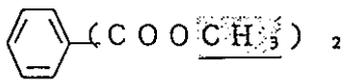
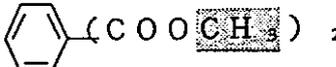
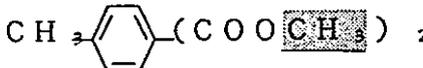
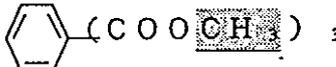
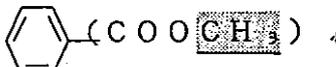
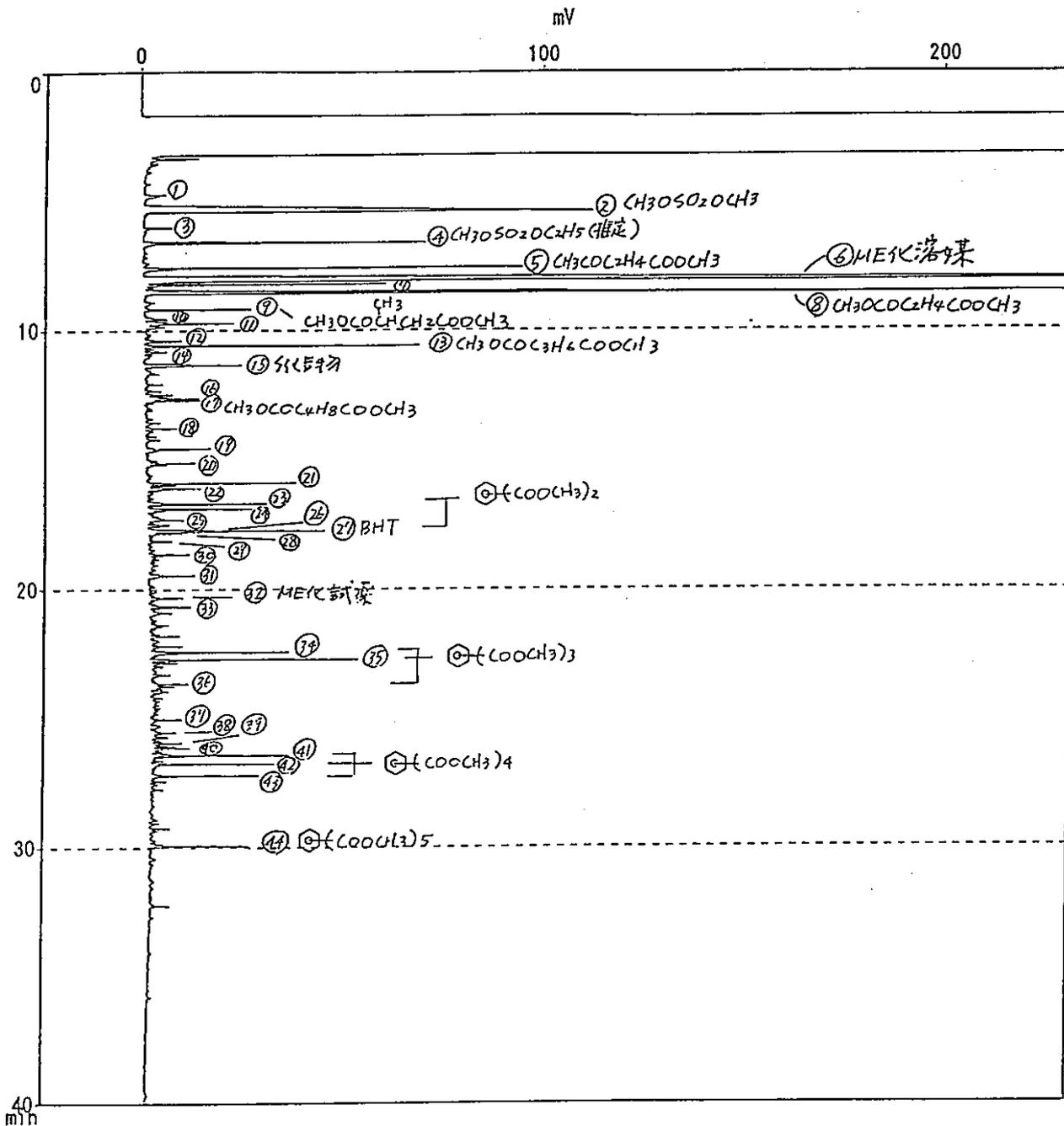
ピーク	同定成分	試料中濃度	
1	Dimethyl sulfate	1.9 *	
2	Ethylmethyl sulfate (推定)	5.5 *	
3	Methyl 4-oxopentanoate	$\text{CH}_3 \text{C}(\text{O}) \text{C}_2\text{H}_4 \text{CO} \text{CH}_3$	2.1
6	Dimethyl succinate	$\text{CH}_3 \text{O} \text{C}(\text{O}) \text{C}_2\text{H}_4 \text{CO} \text{CH}_3$	9.5
7	Hexachloroethane	C_2Cl_6	0.21
8	Methyl 5-oxohexanoate	$\text{CH}_3 \text{C}(\text{O}) \text{C}_3\text{H}_6 \text{CO} \text{CH}_3$	0.81
9	Ethylmethyl succinate	$\text{C}_2\text{H}_5 \text{O} \text{C}(\text{O}) \text{C}_2\text{H}_4 \text{CO} \text{CH}_3$	0.53
10	Dimethyl 2-hydroxysuccinate	$\text{CH}_3 \text{O} \text{C}(\text{O}) \text{CH}(\text{OH}) \text{CH}_2 \text{CO} \text{CH}_3$	0.60
11	Dimethyl glutarate	$\text{CH}_3 \text{O} \text{C}(\text{O}) \text{C}_3\text{H}_6 \text{CO} \text{CH}_3$	2.1
12	Dimethyl 2-methoxysuccinate	$\text{CH}_3 \text{O} \text{C}(\text{O}) \text{CH}(\text{OCH}_3) \text{CH}_2 \text{CO} \text{CH}_3$	0.55
13			2.0
14	(S化合物)		0.33
15	Dimethyl adipate	$\text{CH}_3 \text{O} \text{C}(\text{O}) \text{C}_4\text{H}_8 \text{CO} \text{CH}_3$	1.9
16	(S化合物)		0.56
17			1.2
18			0.68
19			2.2
20	Dimethyl benzenedicarboxylate		0.75
21	Dimethyl 4-oxopimelate	$\text{CH}_3 \text{O} \text{C}(\text{O}) \text{C}_2\text{H}_4 \text{C}(\text{O}) \text{C}_2\text{H}_4 \text{CO} \text{CH}_3$	2.3

表-8 AH試験, 1095d 浸出液のGC/MS マスペクトル 解析結果(2)

ピーク	同定成分	試料中濃度
23	Dimethyl benzenedicarboxylate 	1.1
25		0.43
26	Dimethyl methylbenzenedicarboxylate 	1.3
28	Trimethyl benzenetricarboxylate 	2.6
29		3.1
30		1.0
31		0.79
32	Trimethylmethoxy-benzenetricarboxylate  (推定)	0.80
33	Tetramethyl benzenetetracarboxylate 	2.7
34		2.2
35		1.7
36	Pentamethyl benzenepentacarboxylate 	1.2
	合計	47

(単位 mg/kg)

- ・表中の同定成分が記載されていないには不明成分である。
- ・表中の-CH₃はメチル化されたもので、同定成分中の-CH₃は-Hとして存在していると考えられる。
- ・表のピーク番号は参考資料-2に示されるピーク番号に該当する。
- ・表中の*印は硫酸メチル化物であり、TOCに寄与しないことから、表中の合計(有機物の合計濃度)から除外した。



*** メリット *** ファイル=SPLESS.MET
 ** ハツク **
 コメント : 装置 : 島津 GC-17A
 カラム : DB-5、0.25mm*30m
 温度 : 50C(1min.)--8C/min.-->300C(10min.)
 ATTN.=8

図-25 AH/Ni試験, 1095d 浸出液のGC分析結果

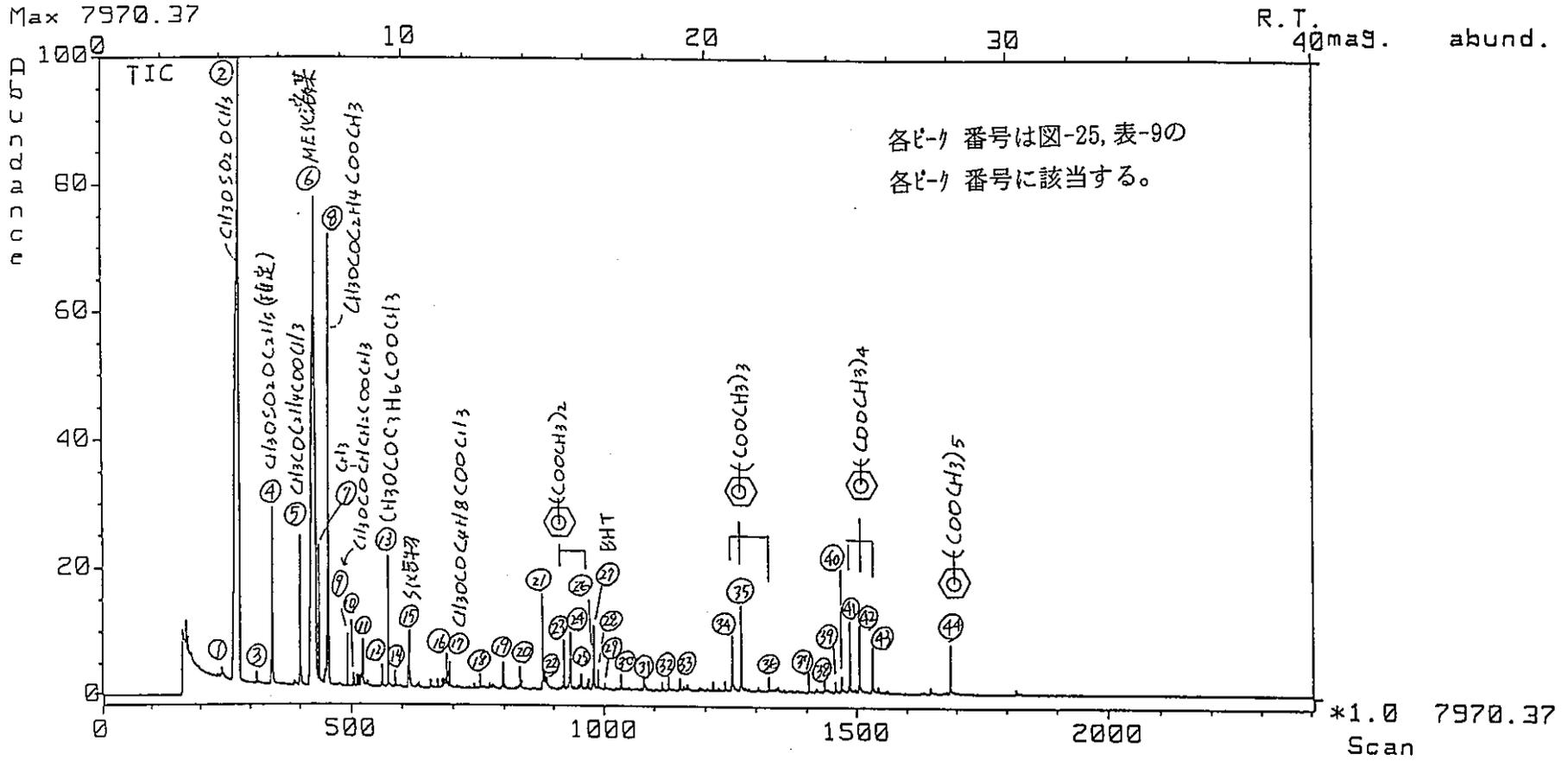
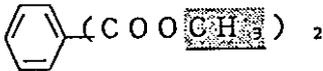
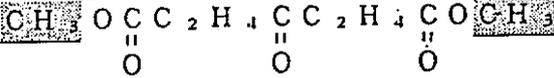
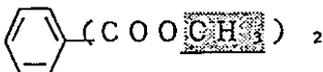
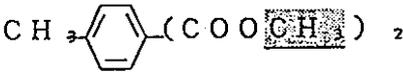
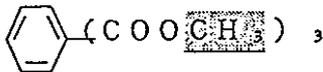
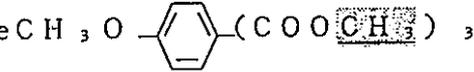
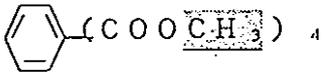
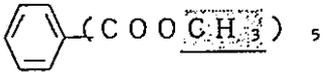


図-26 AH/Ni試験, 1095d 浸出液のGC/MS 分析結果

表-9 AH/Ni試験, 1095d 浸出液のGC/MS マススペクトル 解析結果(1)

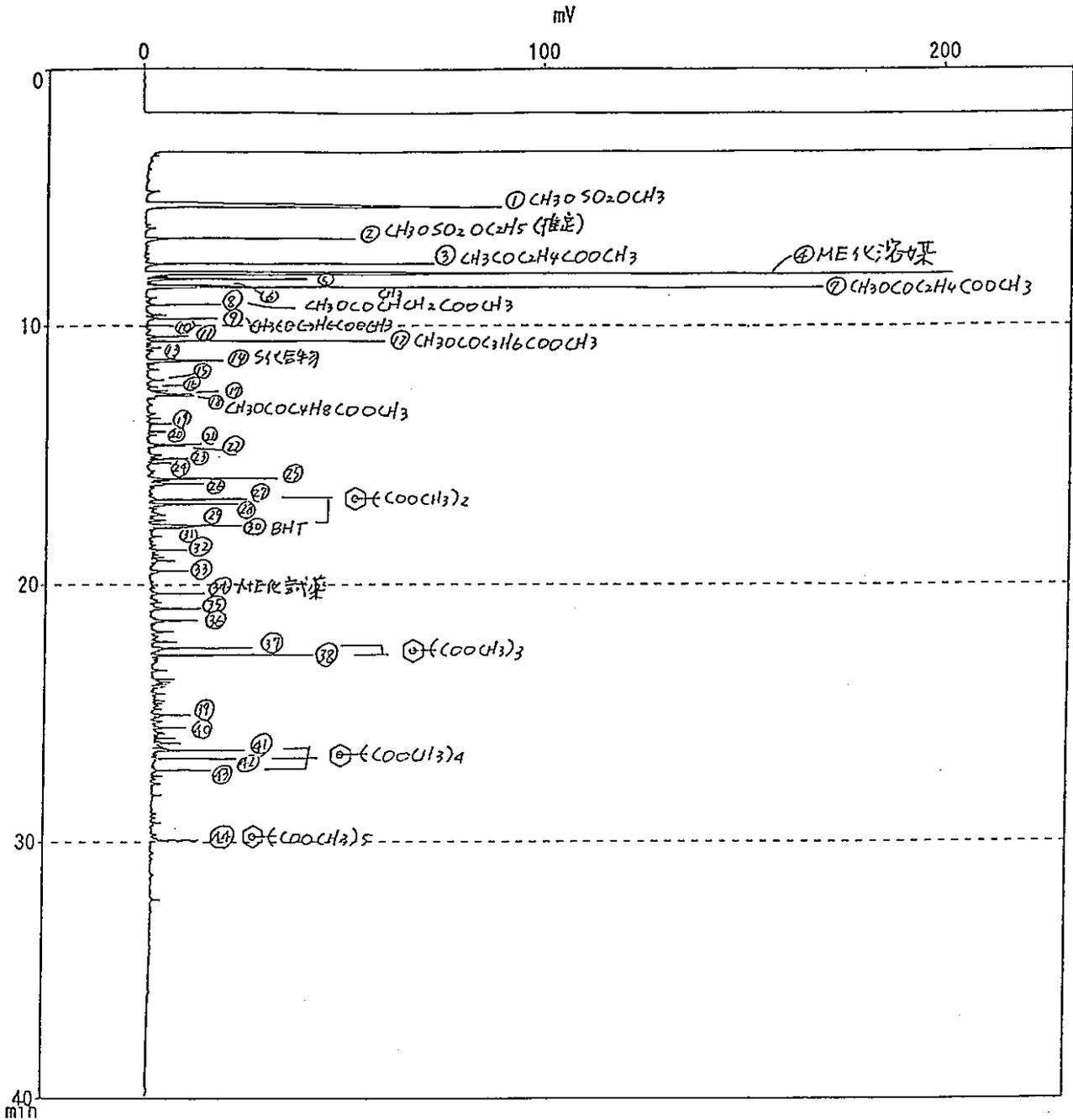
№	同定成分	試料中濃度
1		0.53
2	Dimethyl sulfate	1.6 *
3		0.34
4	Ethylmethyl sulfate (推定)	3.6 *
5	Methyl 4-oxopentanoate	3.9
	$\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{C}_2\text{H}_4 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{OCH}_3$	
8	Dimethyl succinate	1.6
	$\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{C}_2\text{H}_4 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{OCH}_3$	
9	Dimethyl 2-methylsuccinate	0.91
	$\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{H} - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{OCH}_3$	
10	Hexachloroethane	0.53
	C_2Cl_6	
11	Methyl 5-oxohexanoate	1.2
	$\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{C}_3\text{H}_6 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{OCH}_3$	
12	Dimethyl 2-hydroxysuccinate	0.51
	$\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \overset{\text{OH}}{\text{C}}\text{H} - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{OCH}_3$	
13	Dimethyl glutarate	2.4
	$\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{C}_3\text{H}_6 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{OCH}_3$	
14	Dimethyl 2-methoxysuccinate	0.27
	$\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \overset{\text{OCH}_3}{\text{C}}\text{H} - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{OCH}_3$	
15	(S化合物)	1.6
16		0.27
17	Dimethyl adipate	1.8
	$\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{C}_4\text{H}_8 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{OCH}_3$	
18	(S化合物)	0.36
19		1.0
20		1.0
21		1.9
22	Methyl hydroxybenzoate	0.83
	$\text{HO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COOCH}_3$	

表-9 AH/Ni試験, 1095d 浸出液のGC/MS マススペクトル 解析結果(2)

ピーク	同定成分	試料中濃度
23	Dimethyl benzenedicarboxylate 	1.4
24	Dimethyl 4-oxopimelate 	1.6
26	Dimethyl benzenedicarboxylate 	1.1
28		0.48
29	Dimethyl	0.20
30	methylbenzenedicarboxylate 	0.62
31		1.0
33		0.77
34	Trimethyl	2.1
35	benzenetricarboxylate 	2.4
36		1.6
37		0.75
38	Trimethylmethoxy- benzenetricarboxylate  (推定)	0.81
39		0.71
40		0.93
41	Tetramethyl	2.5
42	benzenetetracarboxylate 	2.1
43		1.6
44	Pentamethyl benzenepentacarboxylate 	1.3
	合計	5.9

(単位 mg/kg)

- ・表中の同定成分が記載されていないには不明成分である。
- ・表中の-CH₃はメチル化されたもので、同定成分中の-CH₃は-Hとして存在していると考えられる。
- ・表のピーク番号は参考資料-3に示されるピーク番号に該当する。
- ・表中の*印は硫酸メチル化物であり、TOCに寄与しないことから、表中の合計(有機物の合計濃度)から除外した。



*** メソット *** ファイル=SPLESS.MET
 ** ヘッダ **
 コメント : 装置 : 島津GC-17A
 カラム : DB-5、0.25mm*30m
 温度 : 50C(1min.)--8C/min.-->300C(10min.)
 ATTEN.=8

図-27 AH/Zr試験, 1095d 浸出液のGC分析結果

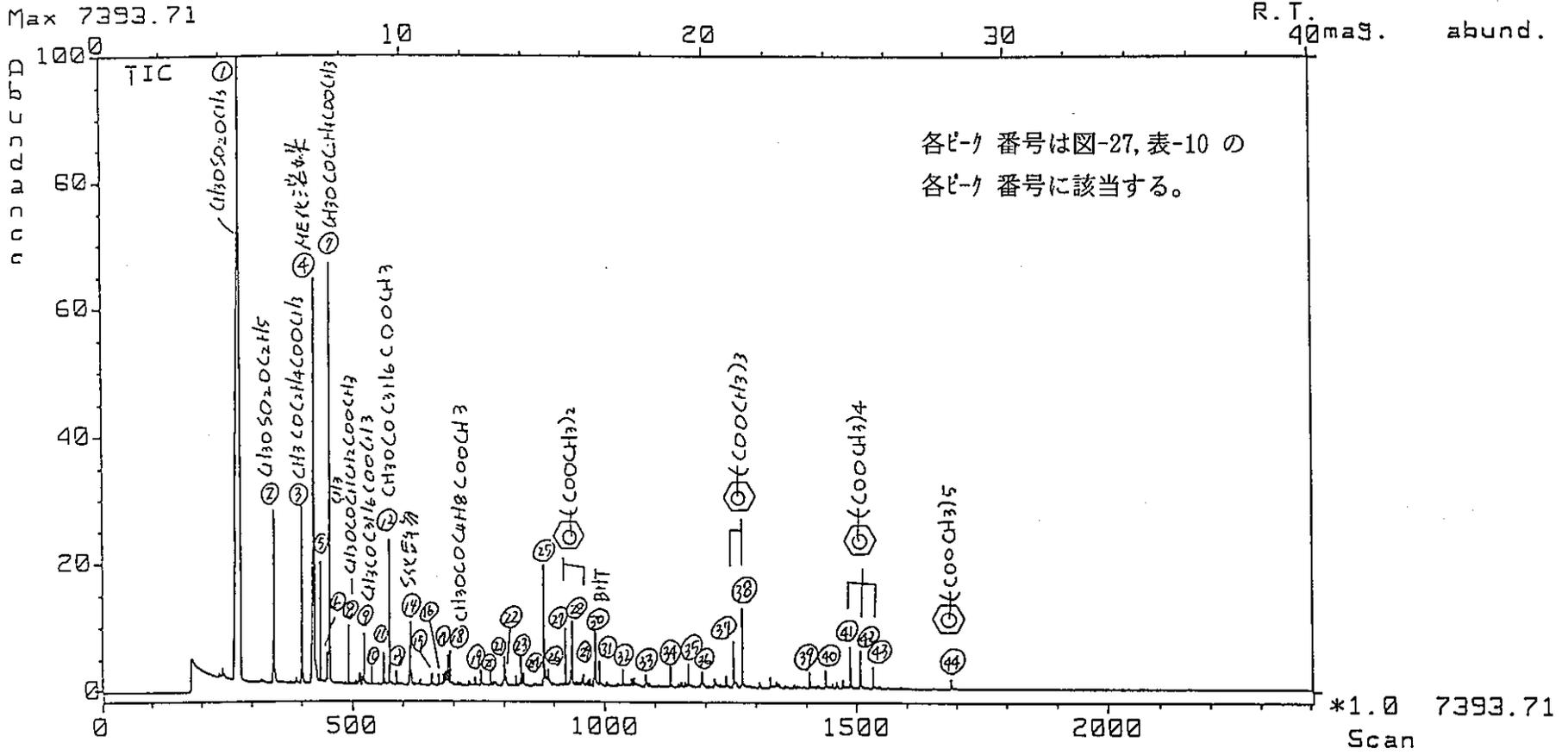
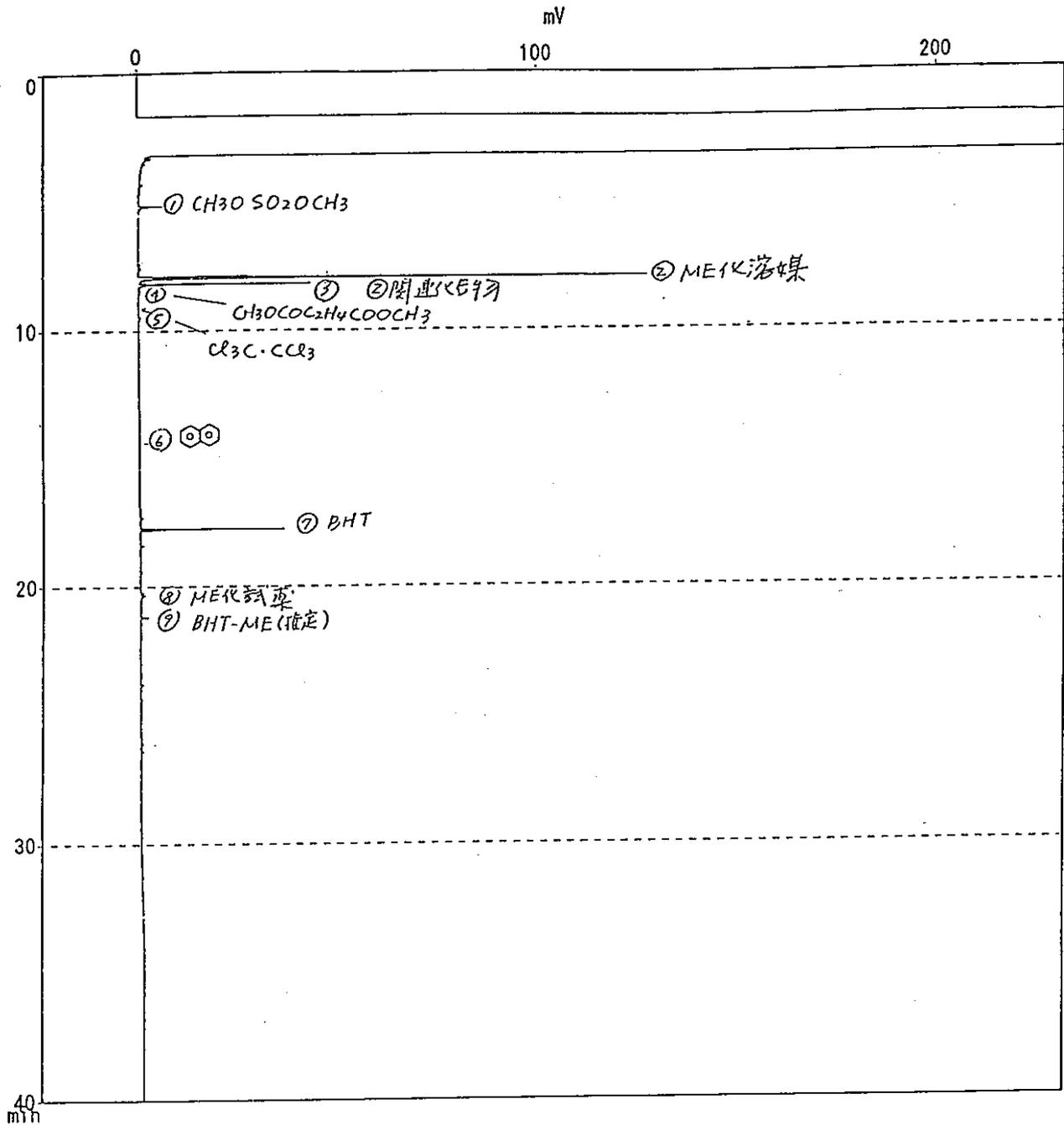


図-28 AH/Zr試験, 1095d 浸出液のGC/MS 分析結果

表-10 AH/Zr試験, 1095d 浸出液のGC/MS マススペクトル 解析結果(2)

ピーク	同定成分	試料中濃度
24	Methyl methoxybenzoate CH_3O  COOCH_3	0.29
25		1.3
26	Methyl hydroxybenzoate HO  COOCH_3	1.1
27	Dimethyl benzenedicarboxylate  $(\text{COOCH}_3)_2$	1.2
28	Dimethyl 4-oxopimelate $\text{CH}_3\text{OCC}(=\text{O})\text{C}_2\text{H}_4\text{C}(=\text{O})\text{C}_2\text{H}_4\text{COCH}_3$	1.3
29	Dimethyl benzenedicarboxylate  $(\text{COOCH}_3)_2$	0.37
31		0.30
32	Dimethyl methylbenzenedicarboxylate CH_3  $(\text{COOCH}_3)_2$	0.50
33		0.73
35	Dimethyl methoxy-	1.0
36	benzenedicarboxylate CH_3O  $(\text{COOCH}_3)_2$ (推定)	1.1
37	Trimethyl	1.6
38	benzenetricarboxylate  $(\text{COOCH}_3)_3$	1.8
39		0.80
40	Trimethylmethoxy-	0.76
	benzenetricarboxylate CH_3O  $(\text{COOCH}_3)_3$ (推定)	
41	Tetramethyl	1.8
42	benzenetetracarboxylate  $(\text{COOCH}_3)_4$	1.2
43		1.1
44	Pentamethyl	0.65
	benzenepentacarboxylate  $(\text{COOCH}_3)_5$	
	合計	40

- (単位 mg/kg)
- ・表中の同定成分が記載されていないには不明成分である。
 - ・表中の試料中濃度の空欄部は0.1mg/Kg未満である。(検出下限値以下)
 - ・表中の $-\text{CH}_3$ はメチルエステル化されたもので、同定成分中の $-\text{CH}_3$ は $-\text{H}$ として存在しているとえられる。
 - ・表のピーク番号は参考資料-4に示されるピーク番号に該当する。
 - ・表中の*印は硫酸メチルエステル化物であり、TOCに寄与しないことから、表中の合計(有機物の合計濃度)から除外した。



*** メソット *** ファイル=SPLESS.MET
 ** ハツタ **
 コメント : 装置 : 島津GC-17A
 カラム : DB-5、0.25mm*30m
 温度 : 50C(1min.)--8C/min.-->300C(10min.)
 ATTN.=8

図-29 AH [Zr] 試験, 1095d 浸出液のGC分析結果

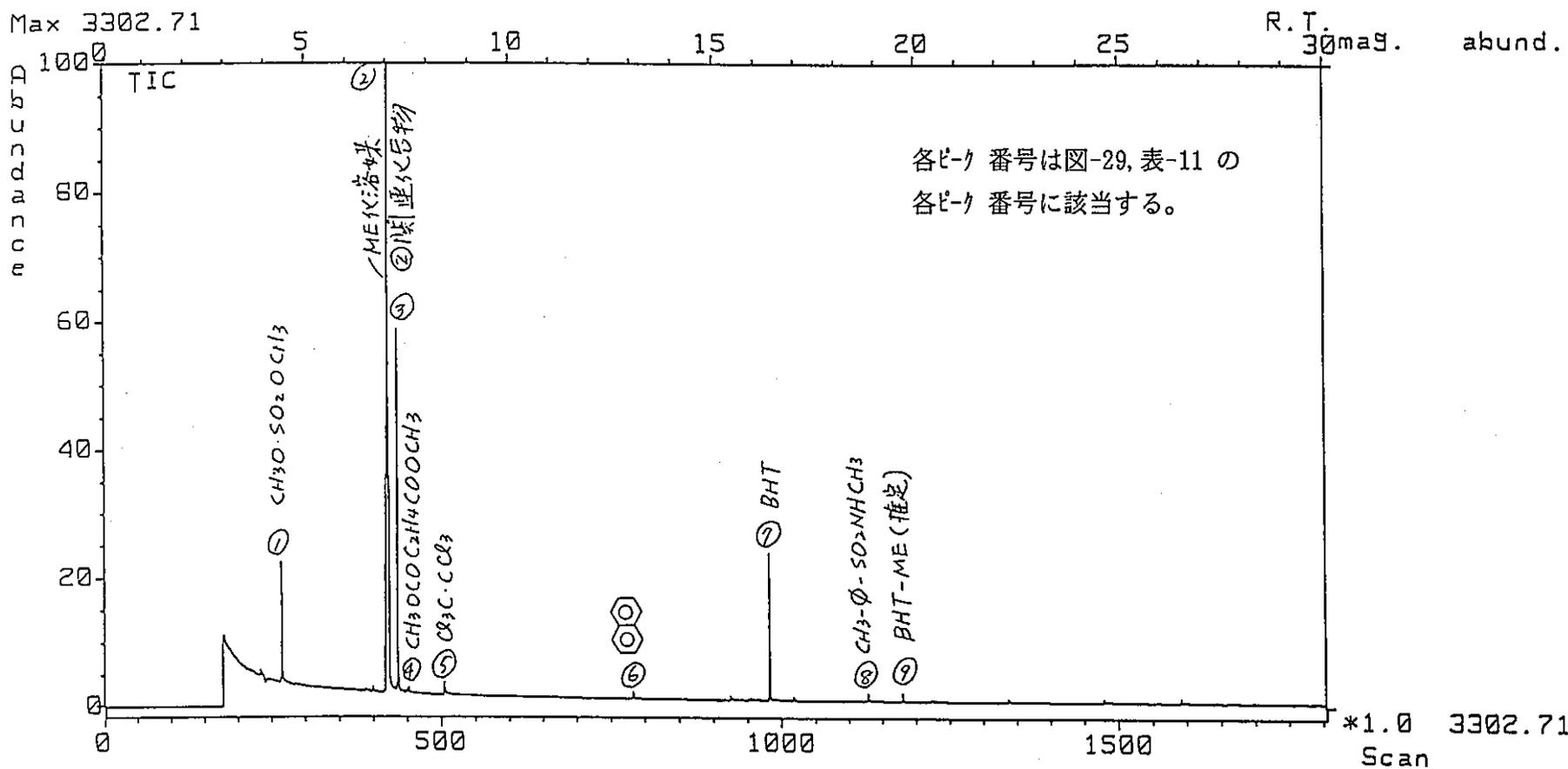
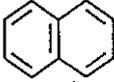


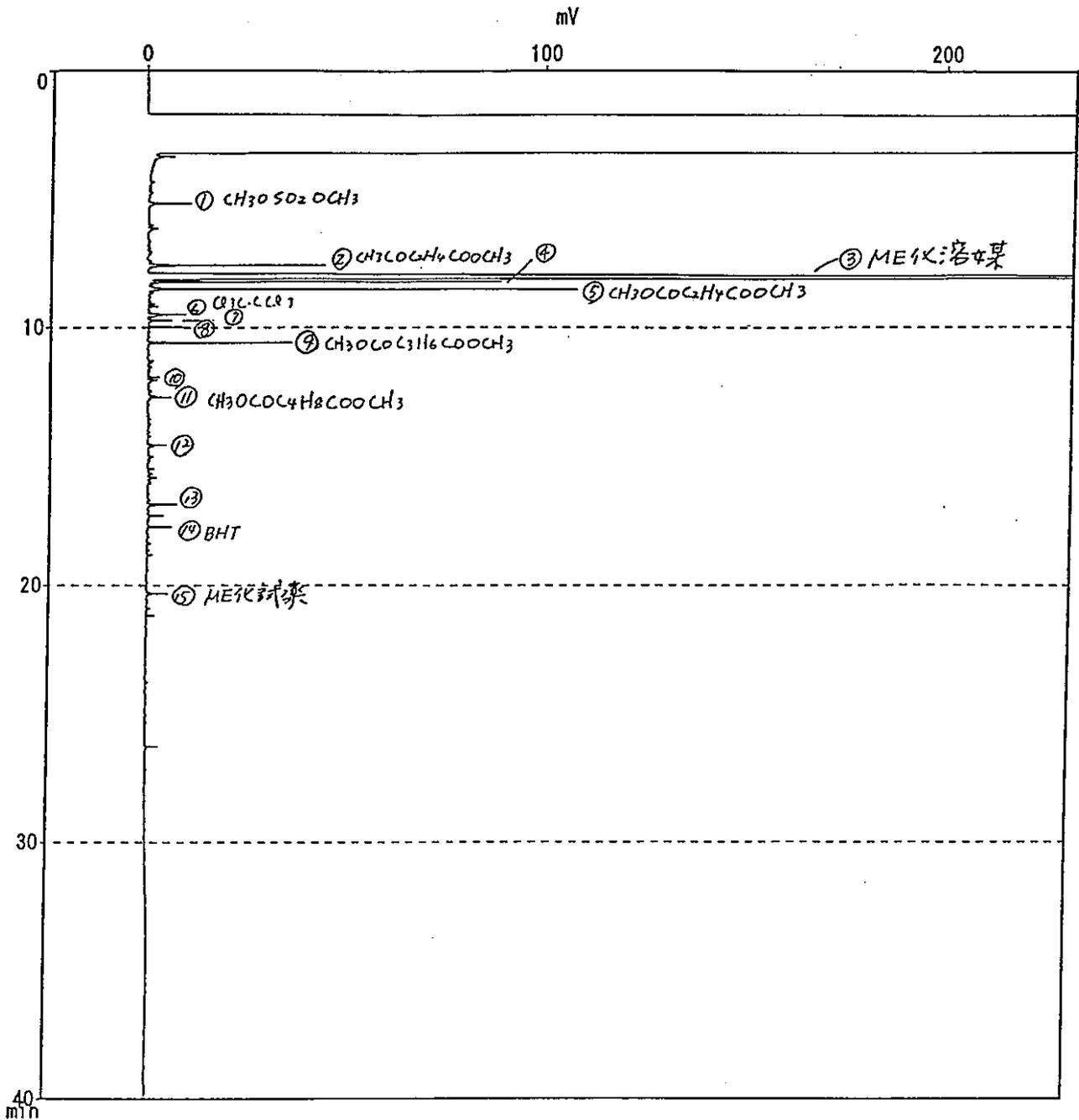
図-30 AH (Zr) 試験, 1095d 浸出液のGC/MS 分析結果

表-11 AH〔Zr〕試験, 1095d 浸出液のGC/MS マスペクトル 解析結果

ピーク	同定成分	試料中濃度
1	Dimethyl sulfate	0.22*
4	Dimethyl succinate $\text{CH}_3\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$	
5	Hexachloroethane C_2Cl_6	
6	Naphthalene 	
	合計	ND

(単位 mg/kg)

- ・表中の試料中濃度の空欄部は0.1mg/Kg未満である。(検出下限値以下)
- ・表中の-CH₃はメチル化されたもので、同定成分中の-CH₃は-Hとして存在していると考えられる。
- ・表のピーク番号は参考資料-5に示されるピーク番号に該当する。
- ・表中の*印は硫酸メチル化物であり、TOCに寄与しないことから、表中の合計(有機物の合計濃度)から除外した。



*** メリット *** ファイル=SPLESS.MET
 ** ハツタ **
 コメント : 装置 : 島津GC-17A
 カラム : DB-5、0.25mm*30m
 温度 : 50C(1min.)--8C/min.-->300C(10min.)
 ATTEN.=8

図-31 AH [Ni] 試験, 1095d 浸出液のGC分析結果

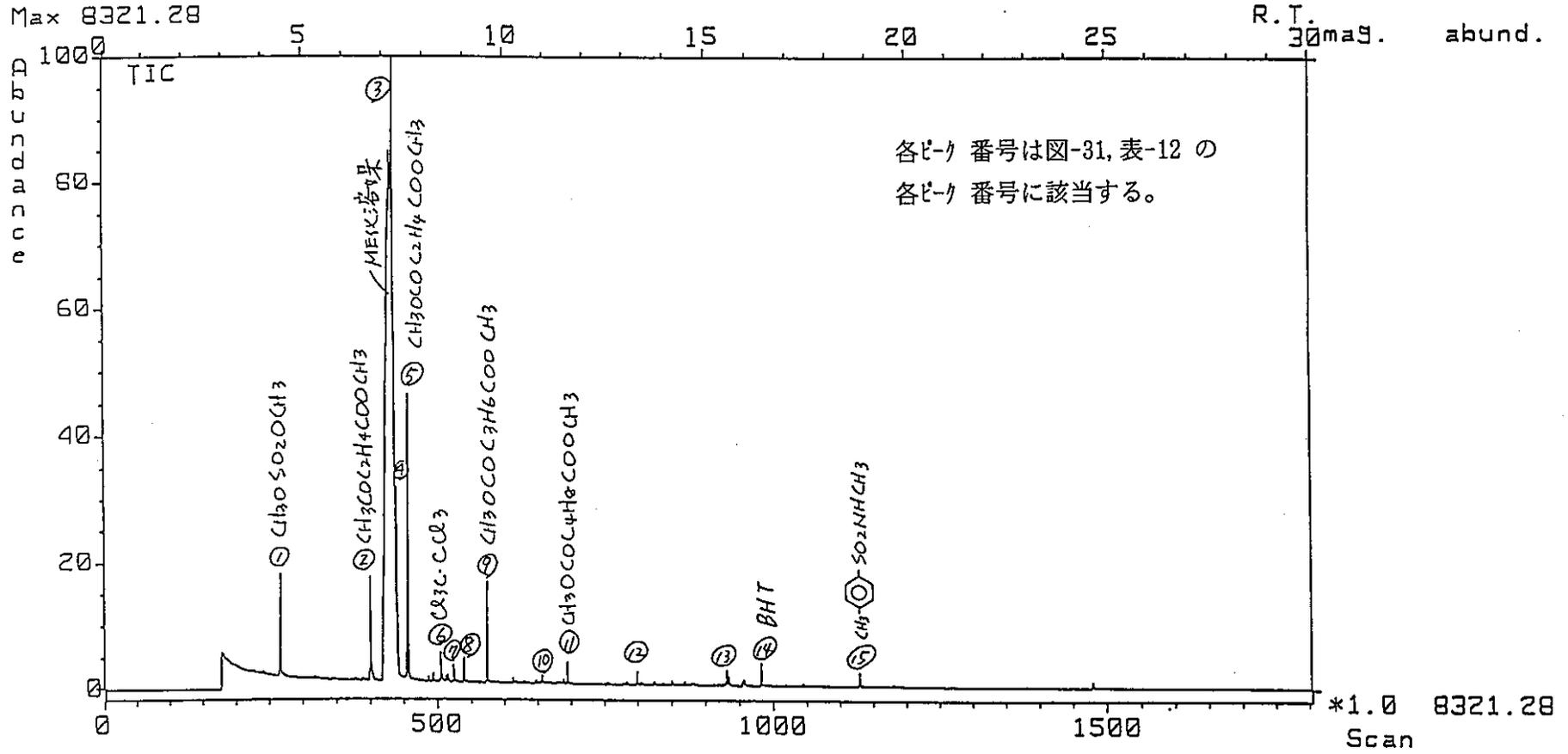


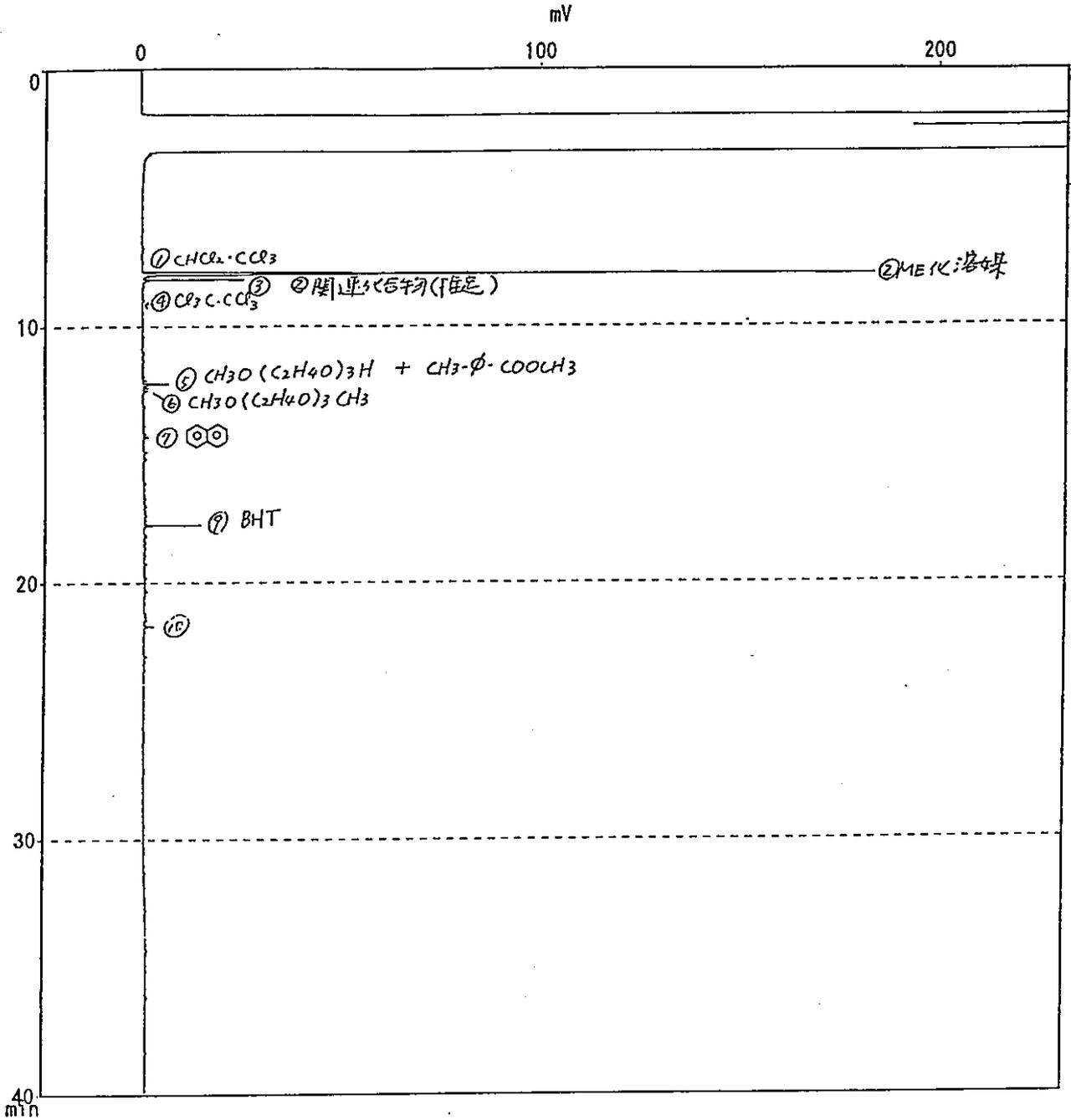
図-32 AH (Ni) 試験, 1095d 浸出液のGC/MS 分析結果

表-12 AH (Ni) 試験, 1095d 浸出液のGC/MS マススペクトル 解析結果

ピーク	同定成分	試料中濃度
1	Dimethyl sulfate	0.45*
2	Methyl 4-oxopentanoate $\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{C}_2\text{H}_4 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{O} - \text{CH}_3$	1.8
5	Dimethyl succinate $\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{C}_2\text{H}_4 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{O} - \text{CH}_3$	4.2
6	Hexachloroethane C_2Cl_6	0.62
7	Methyl 5-oxohexanoate $\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{C}_3\text{H}_6 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{O} - \text{CH}_3$	0.28
8	Ethylmethyl succinate $\text{C}_2\text{H}_5 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{C}_2\text{H}_4 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{O} - \text{CH}_3$	0.32
9	Dimethyl glutarate $\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{C}_3\text{H}_6 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{O} - \text{CH}_3$	1.2
10		0.16
11	Dimethyl adipate $\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{C}_4\text{H}_8 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{O} - \text{CH}_3$	0.34
12		0.26
13		0.42
	合計	9.6

(単位 mg/kg)

- ・表中の同定成分が記載されていないには不明成分である。
- ・表中の試料中濃度の空欄部は0.1mg/Kg未満である。(検出下限値以下)
- ・表中の-CH₃はメチル化されたもので、同定成分中の-CH₃は-Hとして存在していると考えられる。
- ・表のピーク番号は参考資料-6に示されるピーク番号に該当する。
- ・表中の*印は硫酸メチル化物であり、TOCに寄与しないことから、表中の合計(有機物の合計濃度)から除外した。



*** メリット *** ファイル=SPLESS.MET
 ** ヘッダ **
 コメント : 装置 : 島津GC-17A
 カラム : DB-5、0.25mm*30m
 温度 : 50C(1min.)--8C/min.-->300C(10min.)
 ATTEN.=8

図-33 ACH試験, 730d 浸出液のGC分析結果

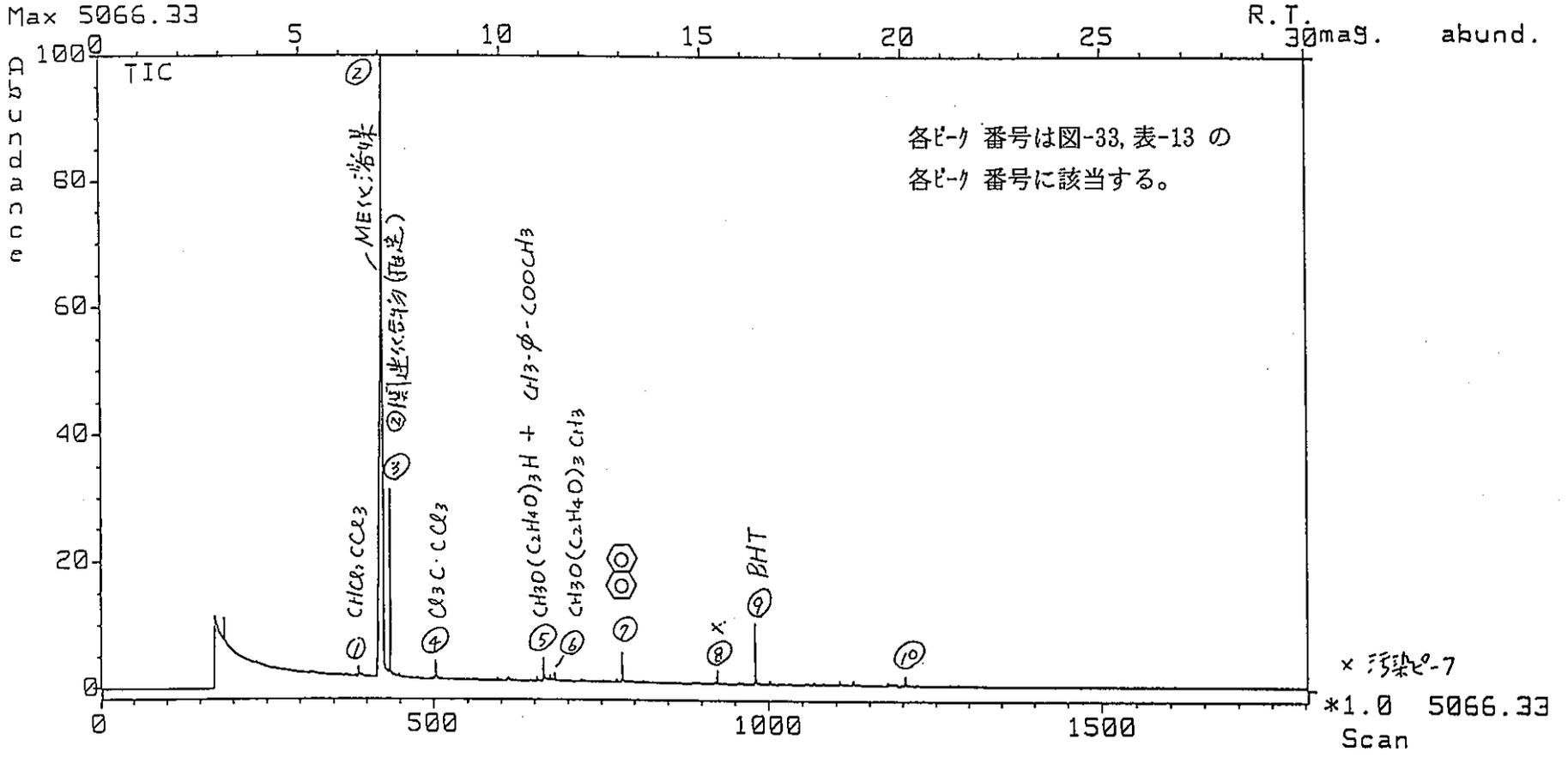
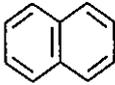


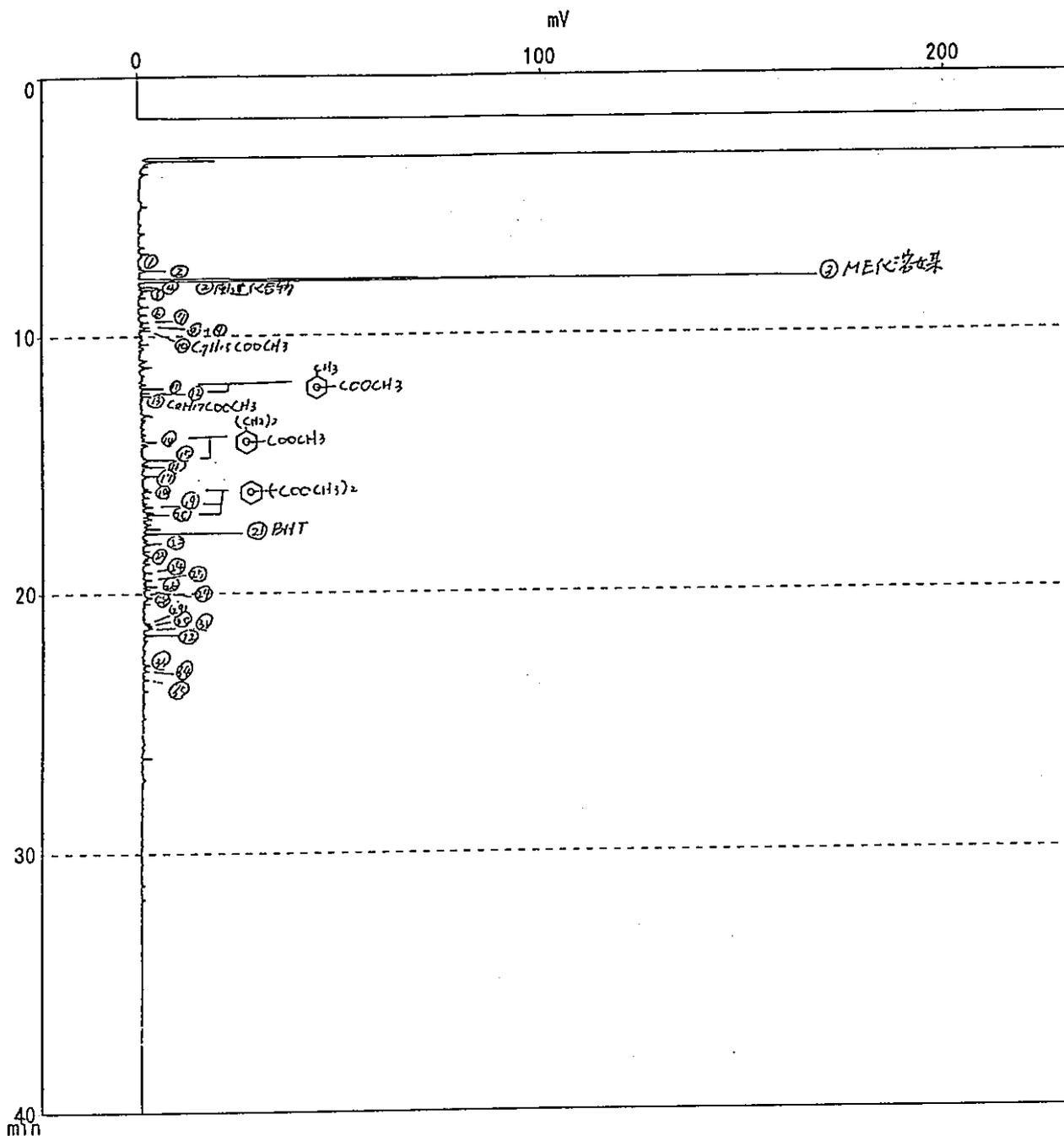
図-34 ACH試験, 730d 浸出液のGC/MS 分析結果

表-13 ACH試験, 730d 浸出液のGC/MS マススペクトル 解析結果

ピーク	同定成分	試料中濃度
1	Pentachloroethane C_2HCl_5	
4	Hexachloroethane C_2Cl_6	
5	Triethyleneglycol $CH_3O(C_2H_4O)_3H$ monomethylether + Methyl methylbenzoate CH_3  $COOCH_3$	0.34
6	Triethyleneglycol $CH_3O(C_2H_4O)_3CH_3$ dimethylether	
7	Naphthalene 	
10		0.14
	合計	0.5

(単位 mg/kg)

- ・表中の同定成分が記載されていないには不明成分である。
- ・表中の試料中濃度の空欄部は0.1mg/Kg未満である。(検出下限値以下)
- ・表中の $-CH_3$ はメチル化されたもので、同定成分中の $-CH_3$ は $-H$ として存在していると考えられる。
- ・表のピーク番号は参考資料-7に示されるピーク番号に該当する。



*** メリット *** ファイル=SPLESS.MET
 ** ハック **
 コメント : 装置 : 島津GC-17A
 カラム : DB-5、0.25mm*30m
 温度 : 50C(1min.)--8C/min.-->300C(10min.)
 ATTN.=8

図-35 ACH試験, 1095d 浸出液のGC分析結果

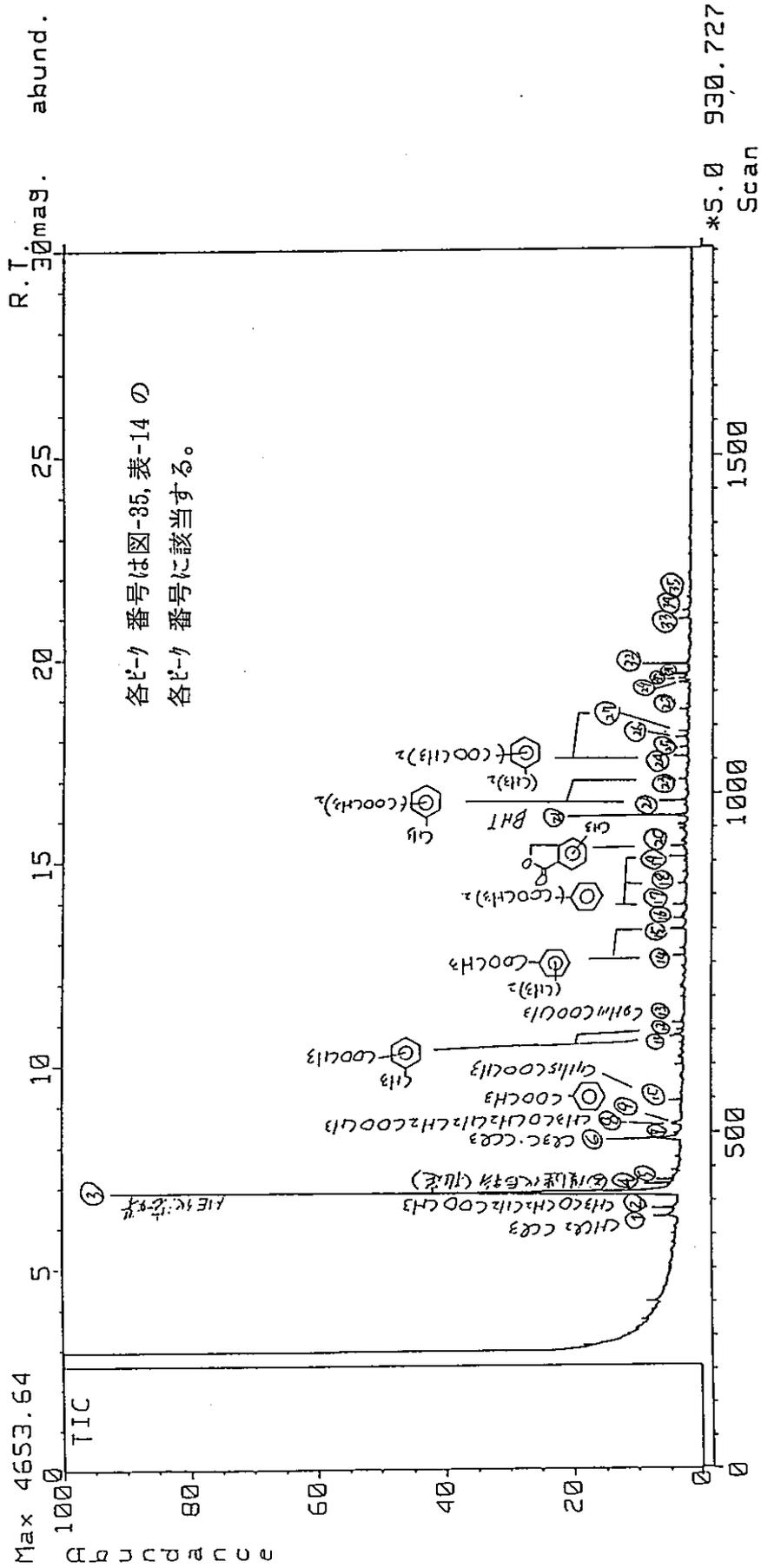


図-36 ACH試験, 1095d 浸出液のGC/MS 分析結果

表-14 ACH試験, 1095d 浸出液のGC/MS マススペクトル 解析結果(1)

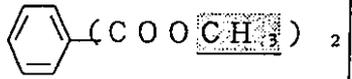
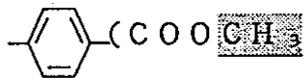
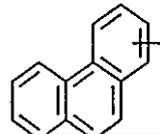
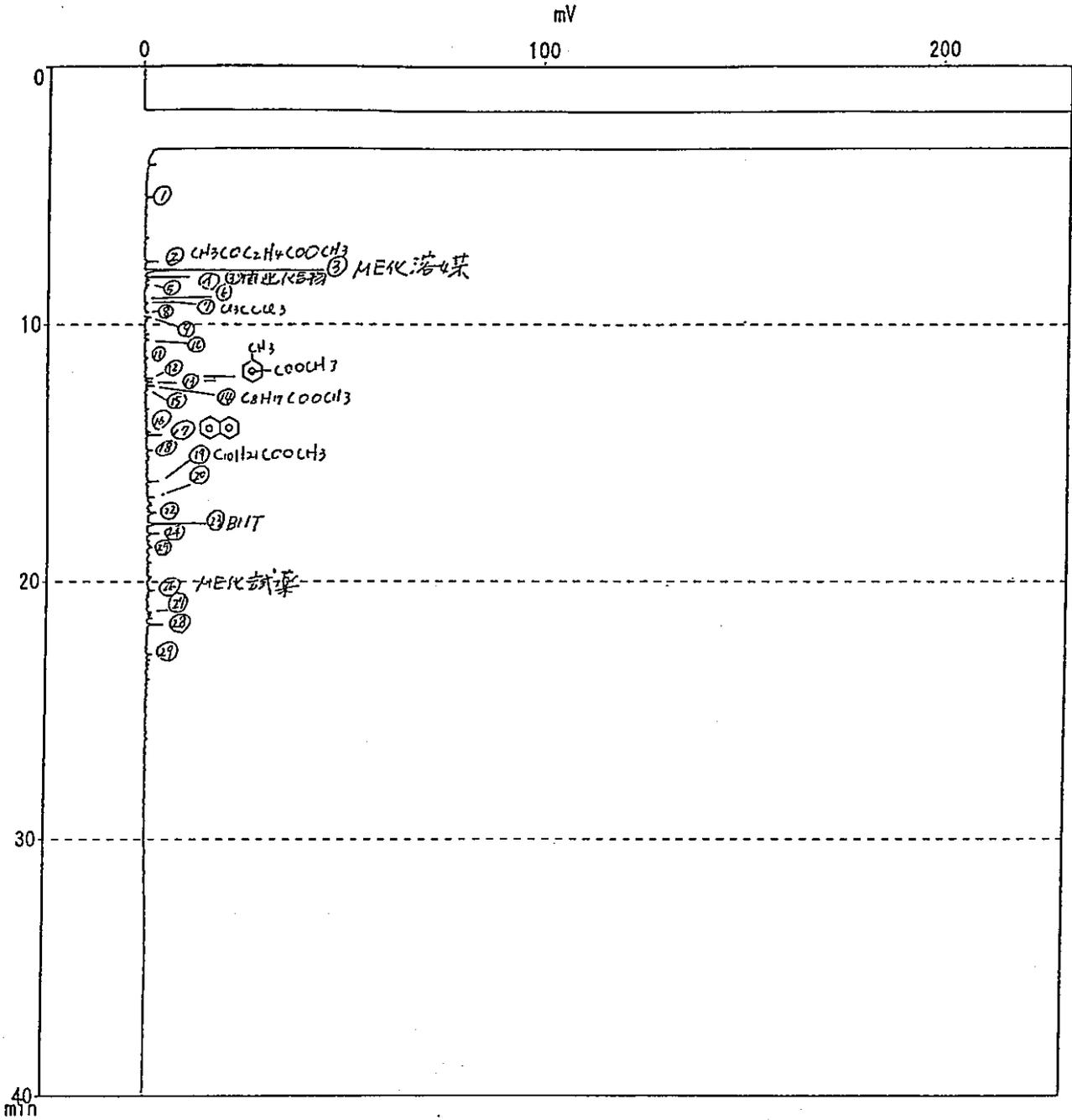
№	同定成分	試料中濃度
1	Pentachloroethane C_2HCl_5	
2	Methyl 4-oxopentanoate $CH_3C(=O)C_2H_4COCH_3$	0.27
5		0.13
6	Hexachloroethane C_2Cl_6	0.11
7		0.11
8	Methyl 5-oxohexanoate $CH_3C(=O)C_3H_6COCH_3$	
9	Methyl benzoate 	0.15
10	Methyl octanoate $C_7H_{15}COOCH_3$	0.10
11		0.22
12	Methyl methylbenzoate $CH_3-C_6H_4-COOCH_3$	
13	Methyl nonanoate $C_8H_{17}COOCH_3$	0.10
14		0.18
15	Methyl dimethylbenzoate $(CH_3)_2-C_6H_4-COOCH_3$	0.30
16		0.20
17		0.15
18	Dimethyl benzenedicarboxylate 	0.10
19		0.16
20	Methyl phthalide $CH_3-C_6H_4-CO-CH_2$	0.26
22	Dimethyl	0.18
23	methylbenzenedicarboxylate $CH_3-C_6H_4-(COOCH_3)_2$	0.23
24	Dimethyl dimethyl-benzenedicarboxylate $(CH_3)_2-C_6H_4-(COOCH_3)_2$	0.15
25		0.13
26		0.14

表-14 ACH試験, 1095d 浸出液のGC/MS マススペクトル 解析結果(2)

ピーク	同定成分	試料中濃度
27	Dimethyl dimethyl- benzenedicarboxylate $(\text{CH}_3)_2$  $(\text{COOCH}_3)_2$	0.13
28		0.21
29		0.11
30		0.13
31		0.19
32		0.33
33	Trimethylphenanthrene (推定)  $(\text{CH}_3)_3$	0.15
34		0.11
35		
	合計	4.7

(単位 mg/kg)

- ・表中の同定成分が記載されていないには不明成分である。
- ・表中の試料中濃度の空欄部は0.1mg/Kg未満である。(検出下限値以下)
- ・表中の $-\text{CH}_3$ はメチルエステル化されたもので、同定成分中の $-\text{CH}_3$ は $-\text{H}$ として存在していると考えられる。
- ・表のピーク番号は参考資料-8に示されるピーク番号に該当する。



*** メリット *** ファイル=SPLESS.MET
 ** ハック **
 コメント : 装置 : 島津GC-17A
 カラム : DB-5、0.25mm*30m
 温度 : 50C(1min.)--8C/min.-->300C(10min.)
 ATTN.=8

図-37 A C N H 試験, 730d 浸出液のGC分析結果

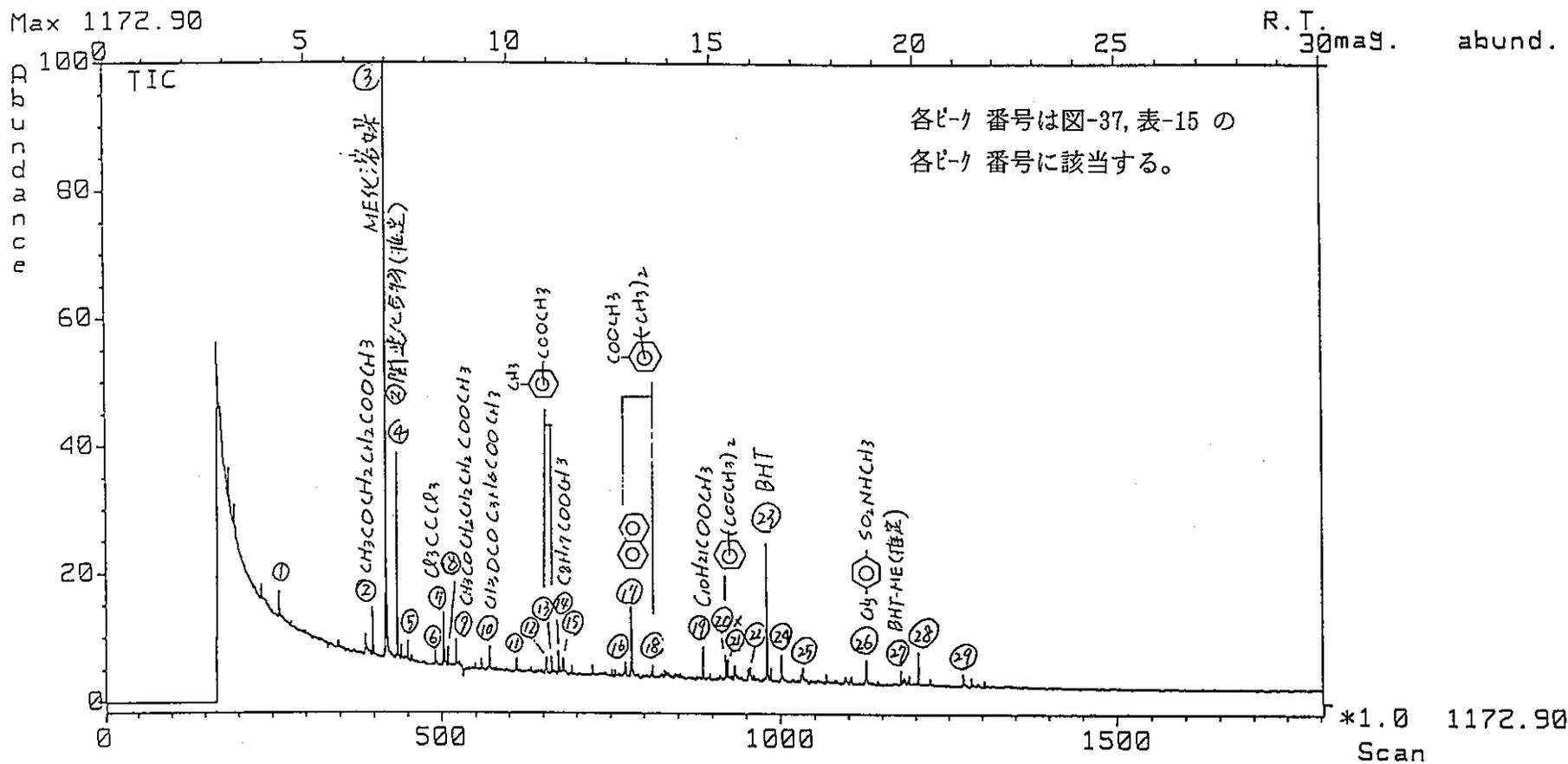
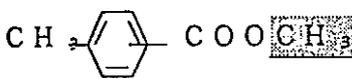
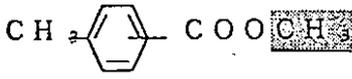
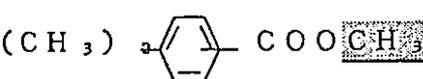
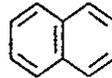
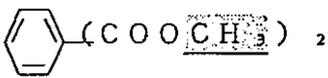
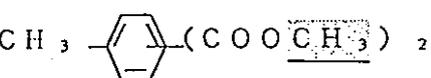
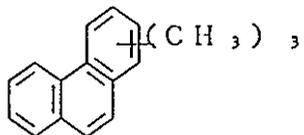


図-38 ACNH試験, 730d 浸出液のGC/MS 分析結果

表-15 ACNH試験, 730d 浸出液のGC/MS マスペクトル 解析結果(1)

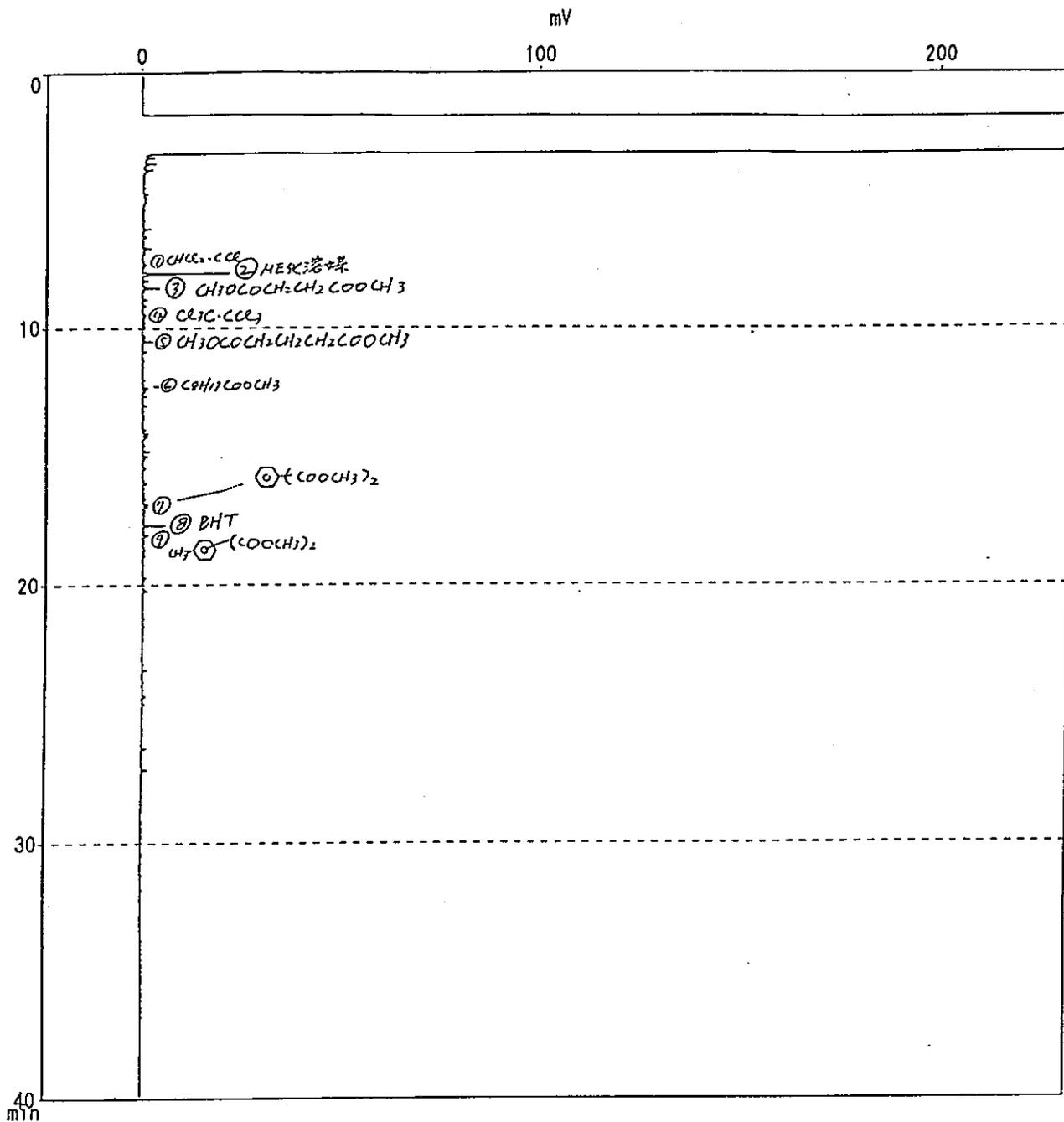
ピーク	同定成分	試料中濃度
1		
2	Methyl 4-oxopentanoate $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{C}_2\text{H}_4\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$	0.13
5	Dimethyl succinate $\text{CH}_3\text{OOC}_2\text{H}_4\text{COCH}_3$	
6	Dimethyl 2-methylsuccinate $\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COCH}_3$	
7	Hexachloroethane C_2Cl_6	
8		
9	Methyl 5-oxohexanoate $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{C}_3\text{H}_6\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$	0.12
10	Dimethyl glutarate $\text{CH}_3\text{OOC}_3\text{H}_6\text{COCH}_3$	
11		

表-15 ACNH試験, 730d 浸出液のGC/MS マスケットル 解析結果(2)

ピーク	同定成分	試料中濃度
12	Methyl methylbenzoate 	
13	Triethyleneglycol monomethylether + Methyl methylbenzoate 	0.13
14	Methyl nonanoate $C_9H_{19}COOCH_3$	
15	Triethyleneglycol dimethylether $CH_3O(C_2H_4O)_3CH_3$	
16	Methyl dimethylbenzoate (推定) 	
17	Naphthalene 	0.26
18	Methyl dimethylbenzoate (推定) 	0.19
19	Methyl undecanoate $C_{10}H_{21}COOCH_3$	0.14
20	Dimethyl benzenedicarboxylate 	0.15
24	Dimethyl methyl	0.28
25	benzenedicarboxylate $CH_3-C_6H_4-(COOCH_3)_2$ 	0.24
28		0.27
29	Trimethylphenanthrene (推定) 	
	合計	1.9

(単位 mg/kg)

- ・表中の同定成分が記載されていないには不明成分である。
- ・表中の試料中濃度の空欄部は0.1mg/Kg未満である。(検出下限値以下)
- ・表中の-CH₃はメチルエステル化されたもので、同定成分中の-CH₃は-Hとして存在していると考えられる。
- ・表のピーク番号は参考資料-9に示されるピーク番号に該当する。



*** メソッド *** ファイル=SPLESS.MET
 ** ヘッダ **
 コメント : 装置 : 島津GC-17A
 カラム : DB-5、0.25mm*30m
 温度 : 50C(1min.)--8C/min.-->300C(10min.)
 ATTN.=8

図-39 ACNH試験, 1095d 浸出液のGC分析結果

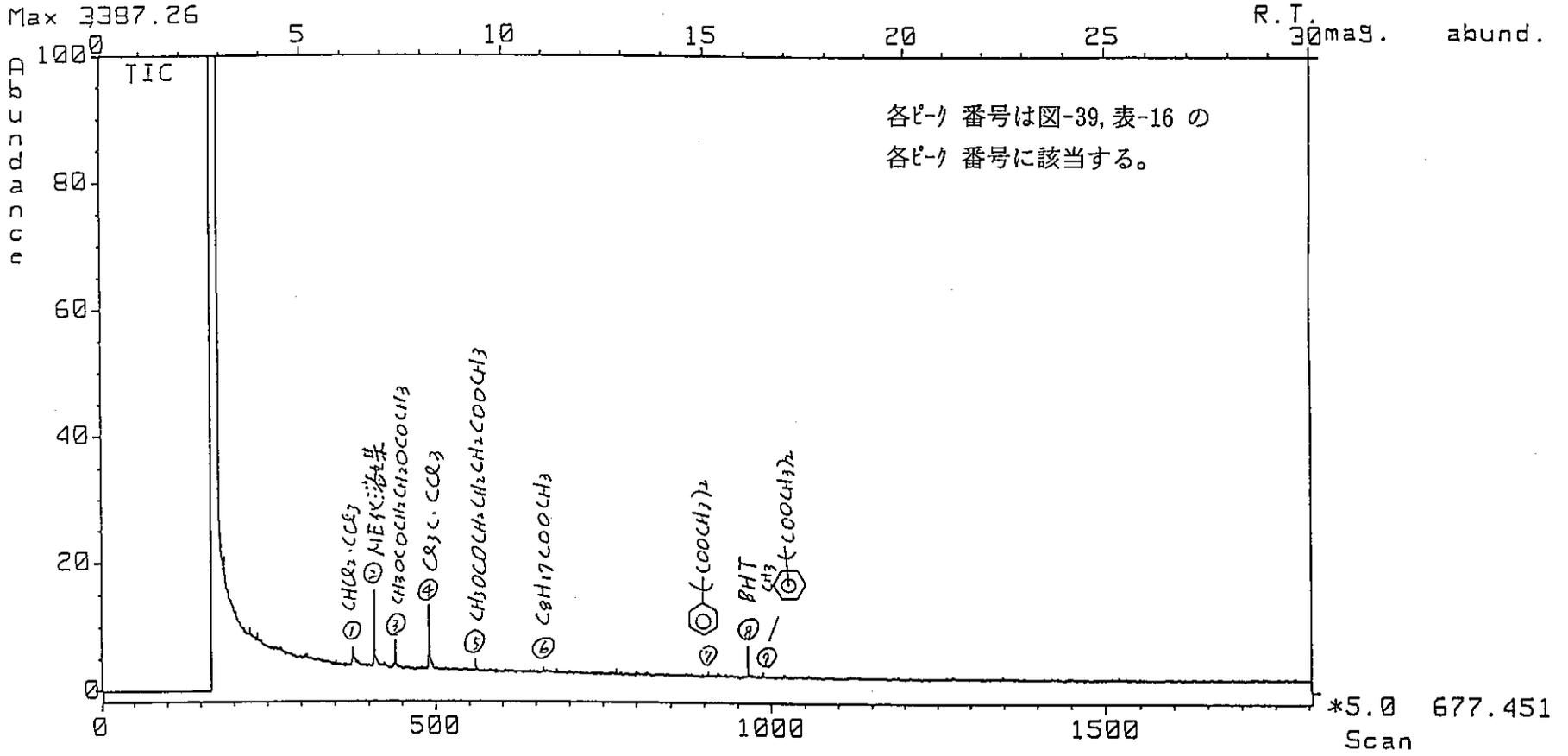
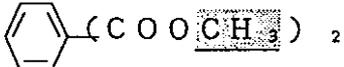


図-40 ACNH試験, 1095d 浸出液のGC/MS 分析結果

表-16 ACNH試験, 1095d 浸出液のGC/MS マスペクトル 解析結果

ピーク	同定成分	試料中濃度
1	Pentachloroethane C_2HCl_5	
3	Dimethyl succinate $CH_3OOC_2H_4COCH_3$	0.17
4	Hexachloroethane C_2Cl_6	
5	Dimethyl glutarate $CH_3OOC_3H_6COCH_3$	
6	Methyl nonanoate $C_8H_{17}COOCH_3$	
7	Dimethyl benzenedicarboxylate 	
9	Dimethyl methylbenzenedicarboxylate CH_3 	
	合計	0.17

(単位 mg/kg)

- ・表中の試料中濃度の空欄部は0.1mg/Kg未満である。(検出下限値以下)
- ・表中の-CH₃はメチル化されたもので、同定成分中の-CH₃は-Hとして存在していると考えられる。
- ・表のピーク番号は参考資料-10 に示されるピーク番号に該当する。

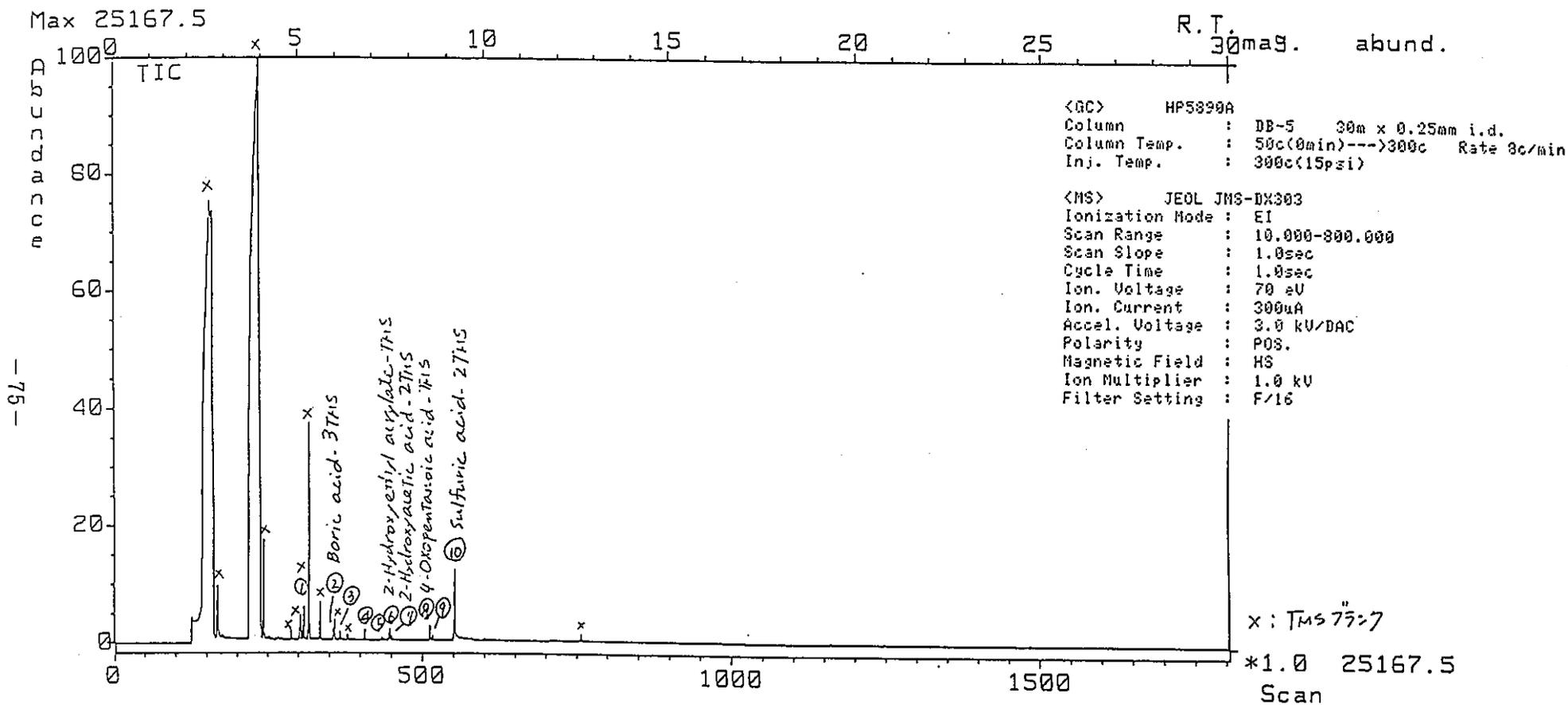


図-41 AH試験, 1095d 浸出液のTMS 化物のGC/MS 分析結果

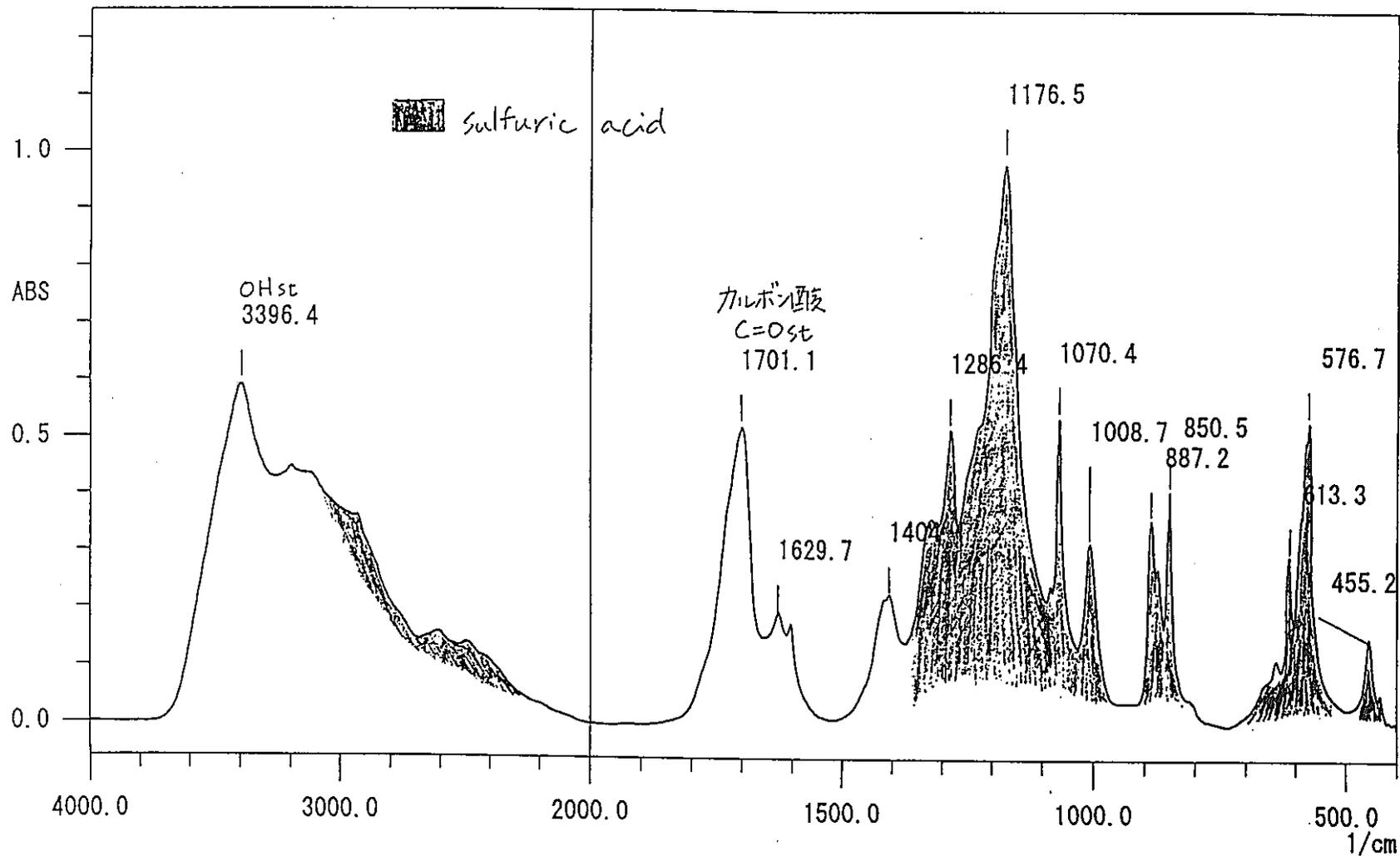


図-42 AH試験, 1095d 浸出液, 凍結乾燥物のFT-IR スペクトル 分析結果

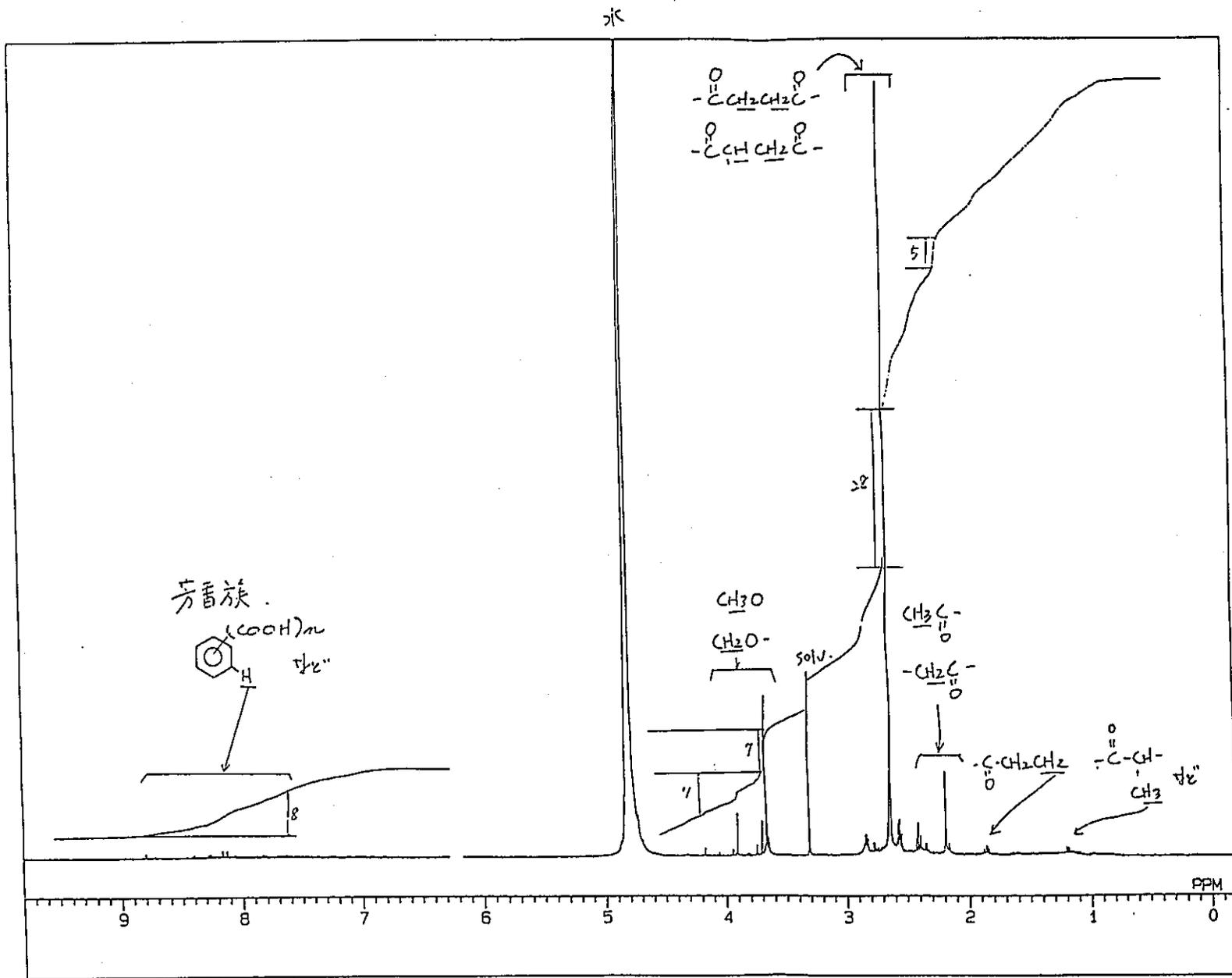
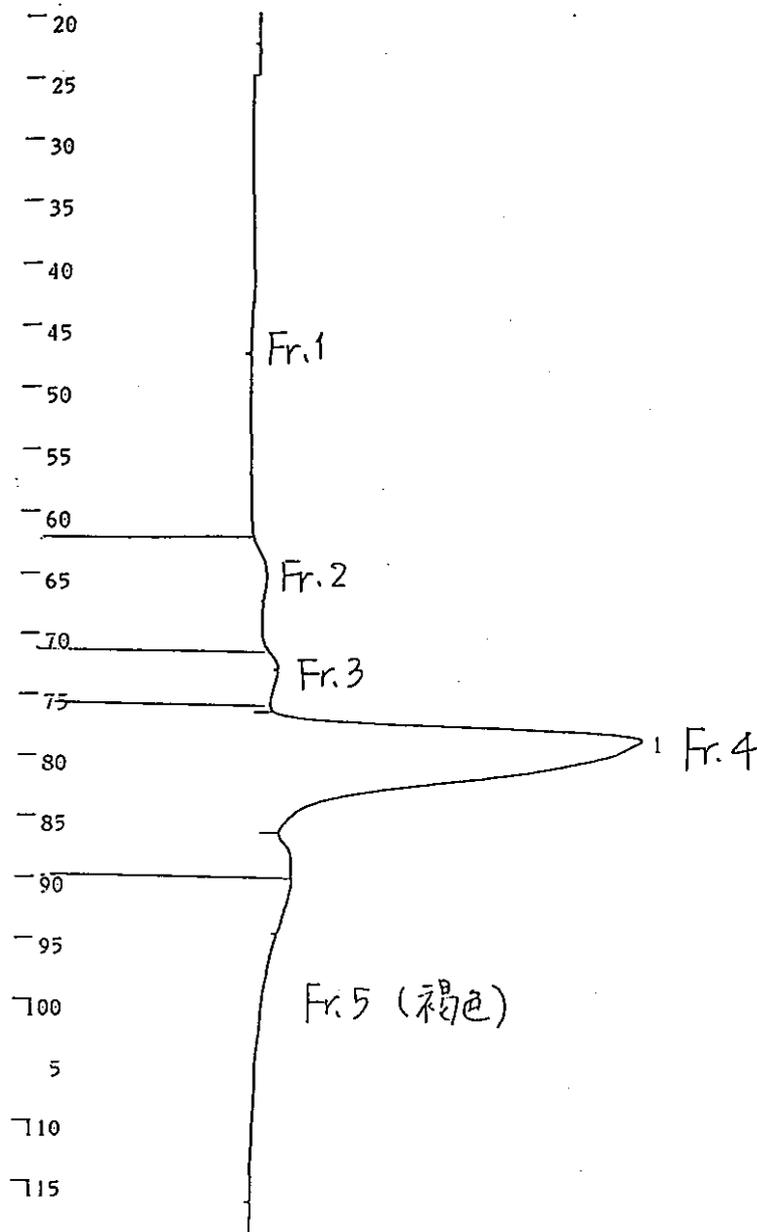


図-43 A H試験, 1095d 浸出液, 凍結乾燥物の¹H-NMRスペクトル分析結果

日本分析工業製 LC-09
 カラム: Asahipak GS-320P
 移動相: 特級メタノール 流量: 2.0mL/min. 温度: 24度C
 CHROMATOPAC C-R4A CH=1 REPORT No.=2 クロマト=1:CHR1.C16



WIDTH: 30 SLOPE: 300 DRIFT: 150 ATTEN: 4

PKNO	TIME	AREA	MK	CONC.	M.W.	WEIGHT (mg)
1	78.972	1372690		100	<60	
TOTAL		1372690		100		

(M.W. : ポリエチレングリコール換算の分子量)

図-44 AH試験, 1095d 浸出液のメタノール系GPC クロマトグラム

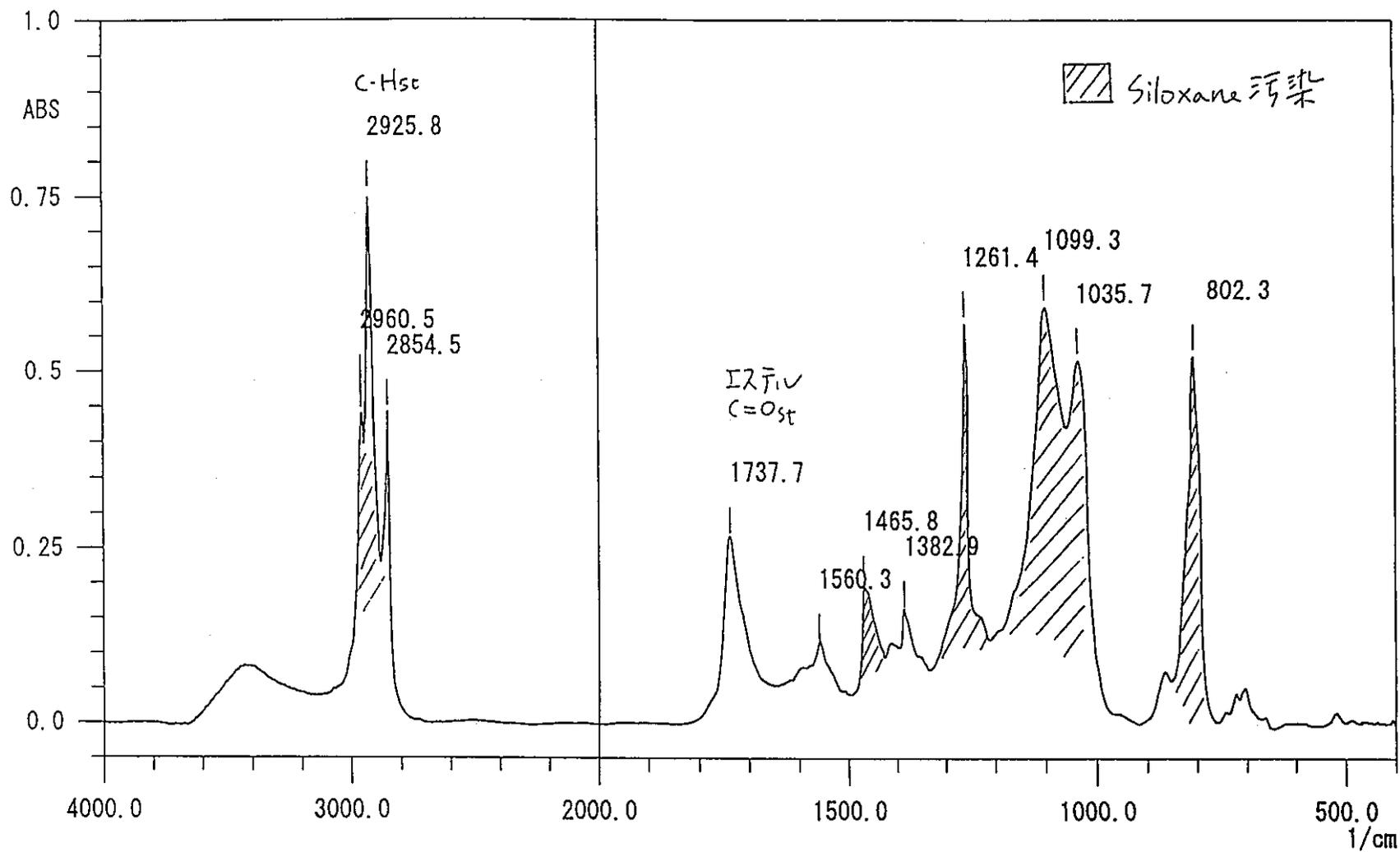
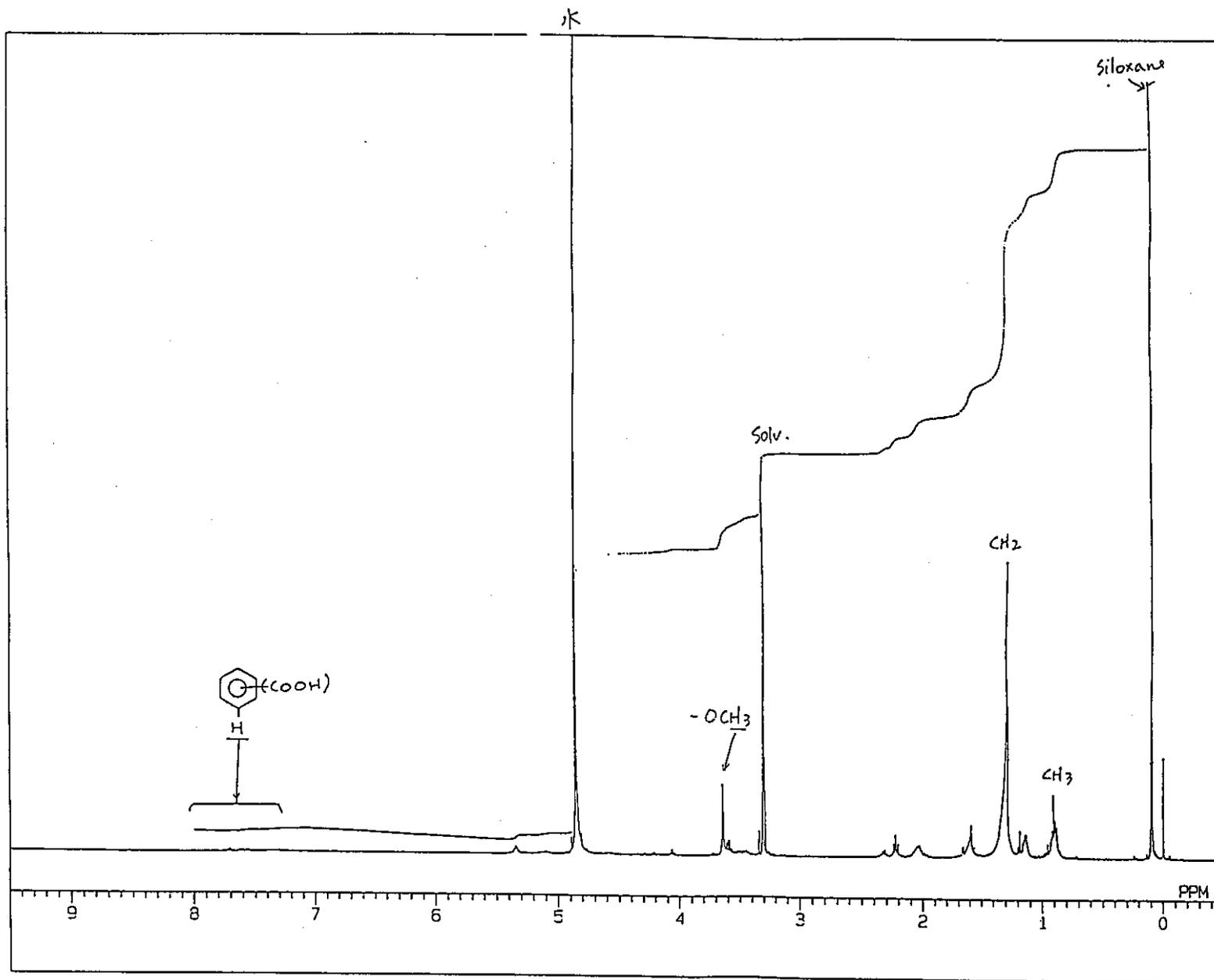


図-4 5 A H試験, 1095d 浸出液 GPC 分取物(1)のFT-IR スペクトル 分析結果

図-46 AH試験, 1095d 浸出液 GPC 分取物(1)の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル分析結果

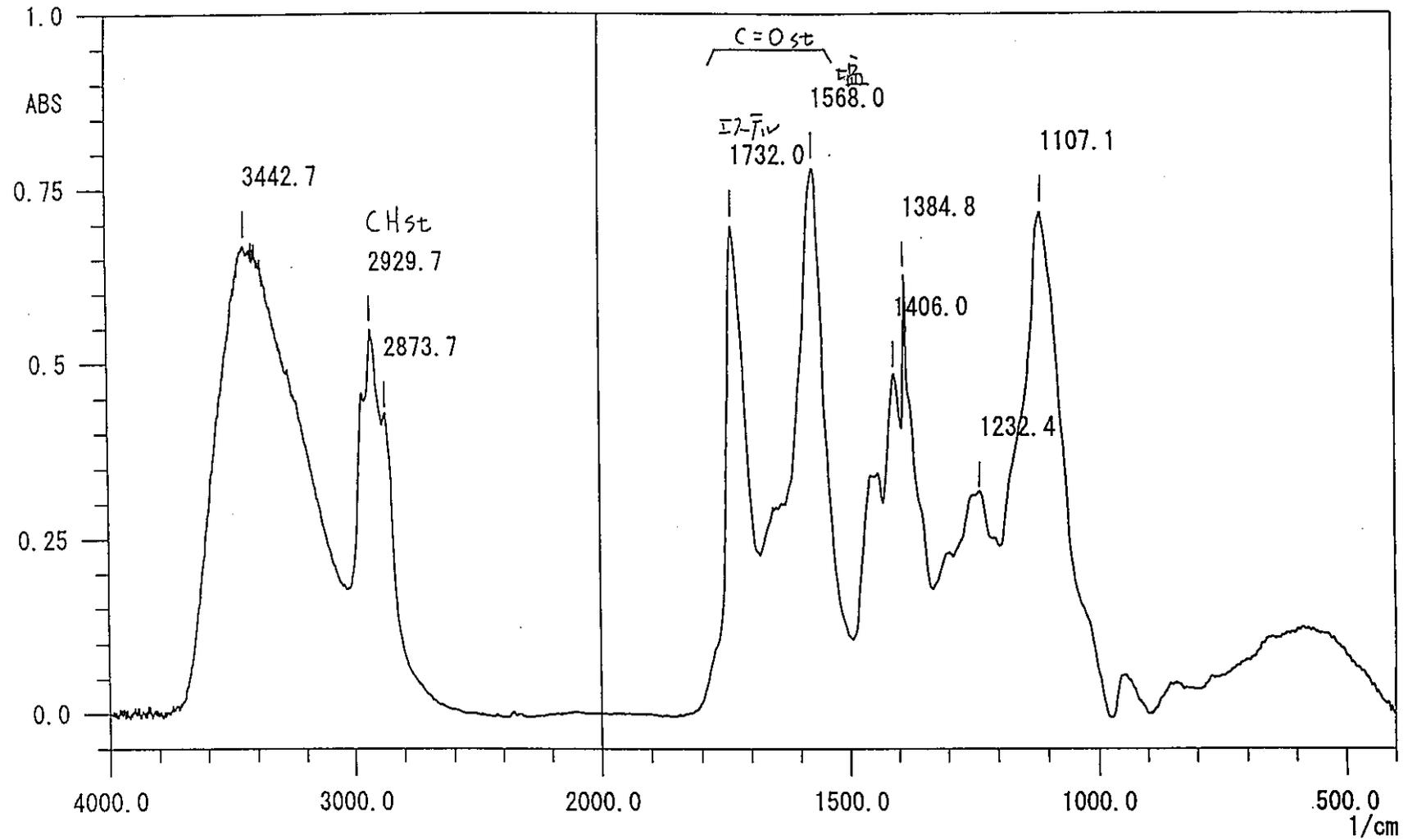
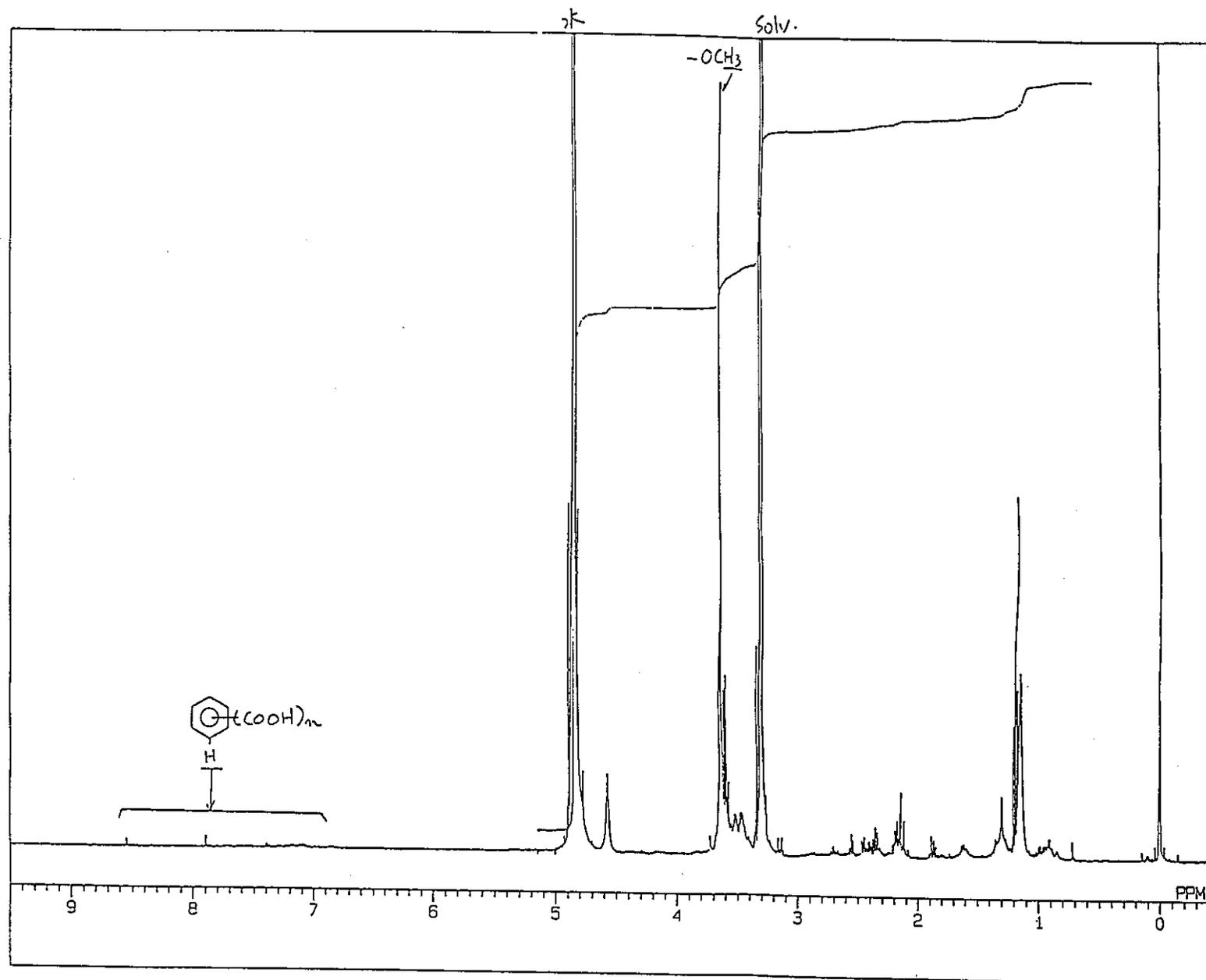


図-47 A H試験, 1095d 浸出液 GPC 分取物(2)のFT-IR スペクトル 分析結果

図-48 A H試験, 1095d 浸出液 GPC 分取物(2)の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル 分析結果

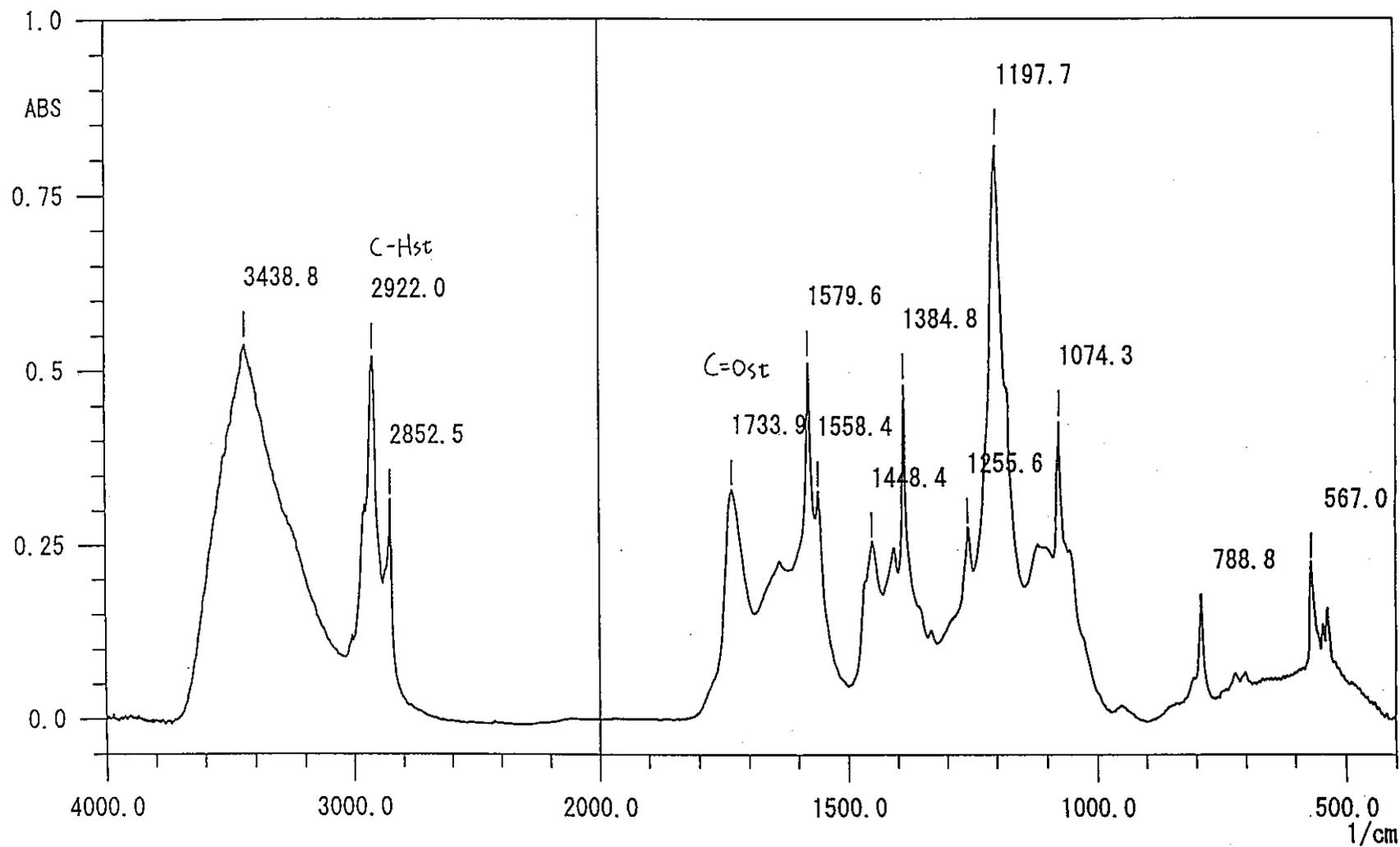


図-49 AH試験, 1095d 浸出液 GPC 分取物(3)のFT-IR スペクトル 分析結果

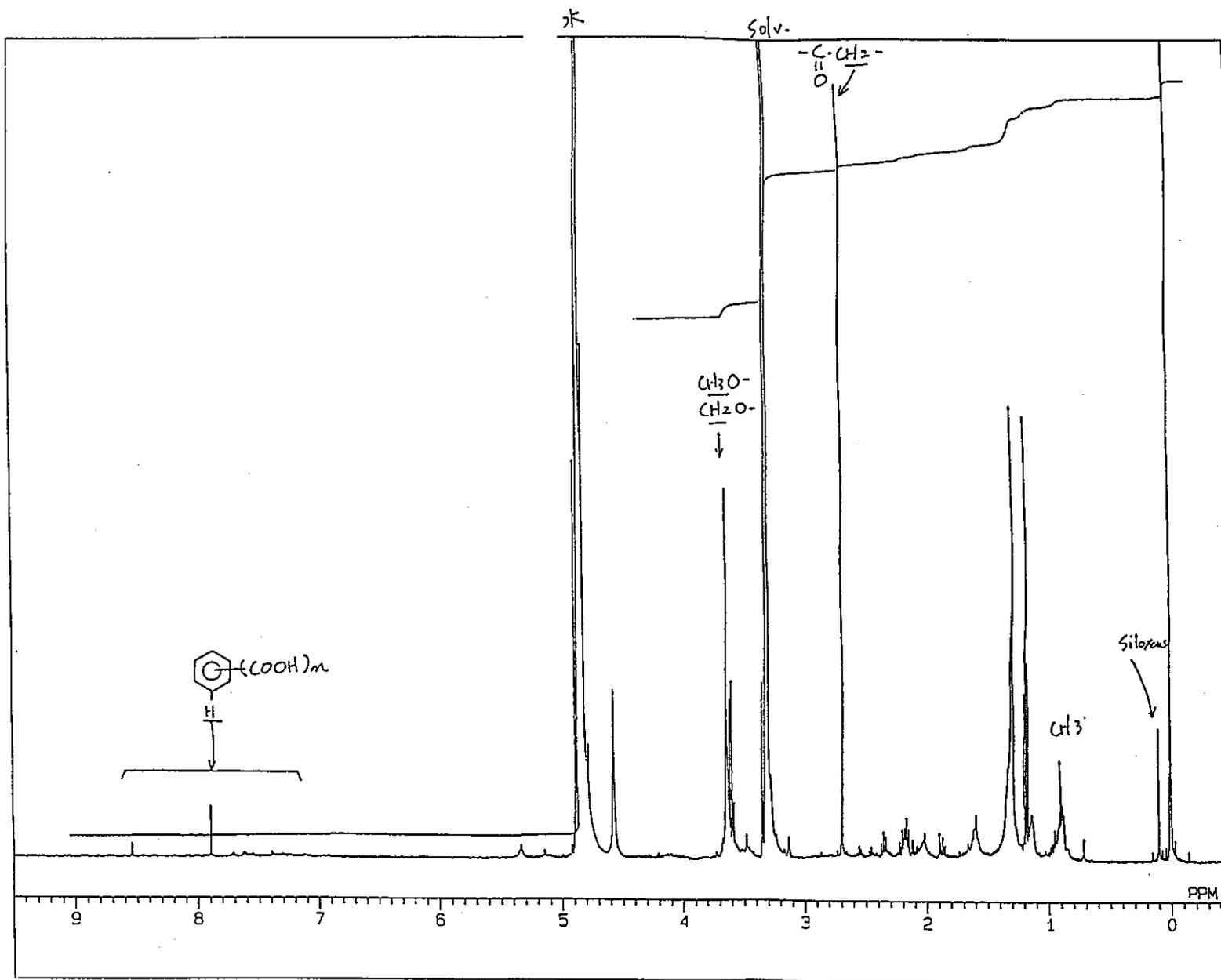


図-50 A H試験, 1095d 浸出液 GPC 分取物(3)の¹H-NMRスペクトル 分析結果

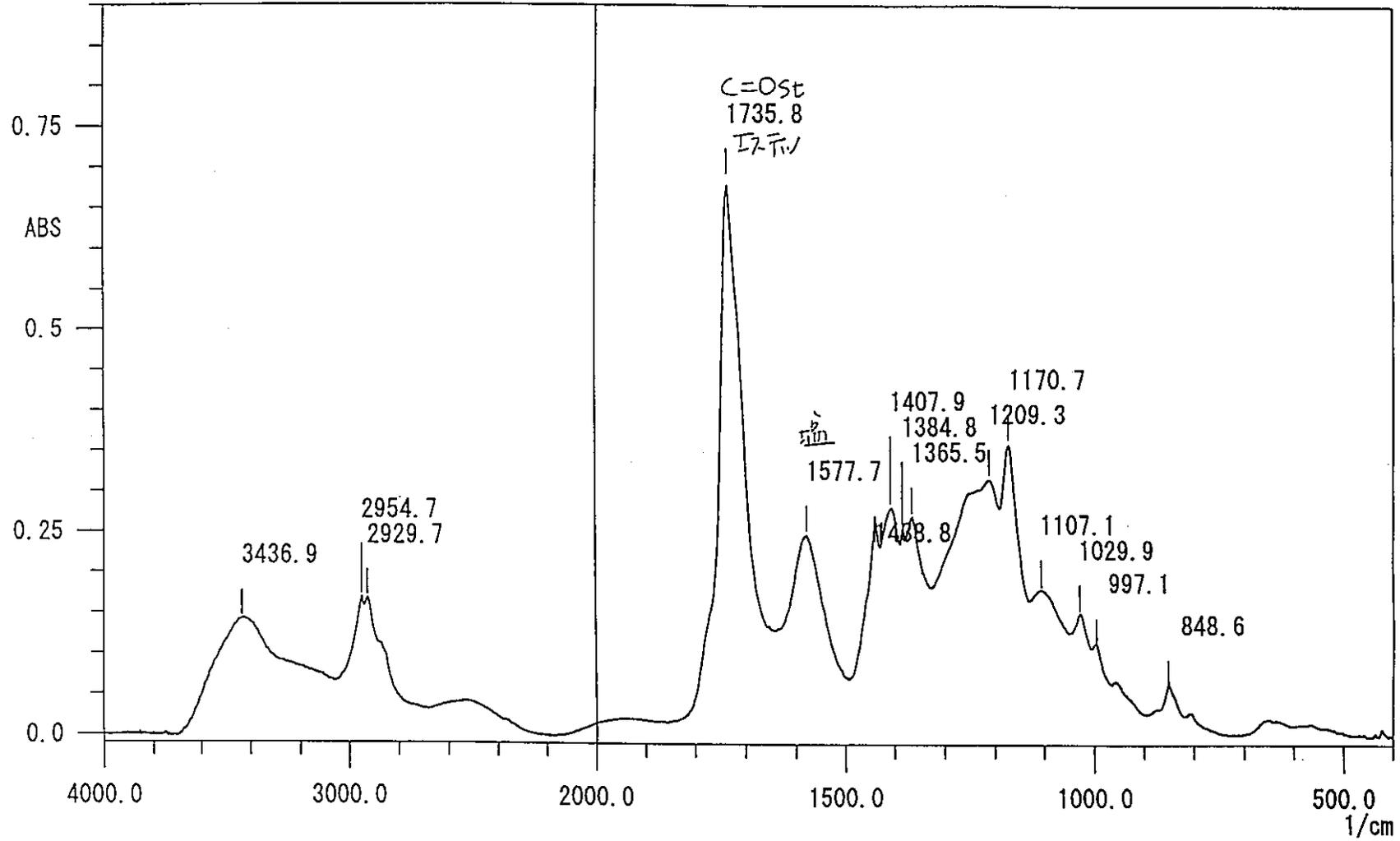


図-51 AH試験, 1095d 浸出液 GPC 分取物(4)のFT-IR スペクトル 分析結果

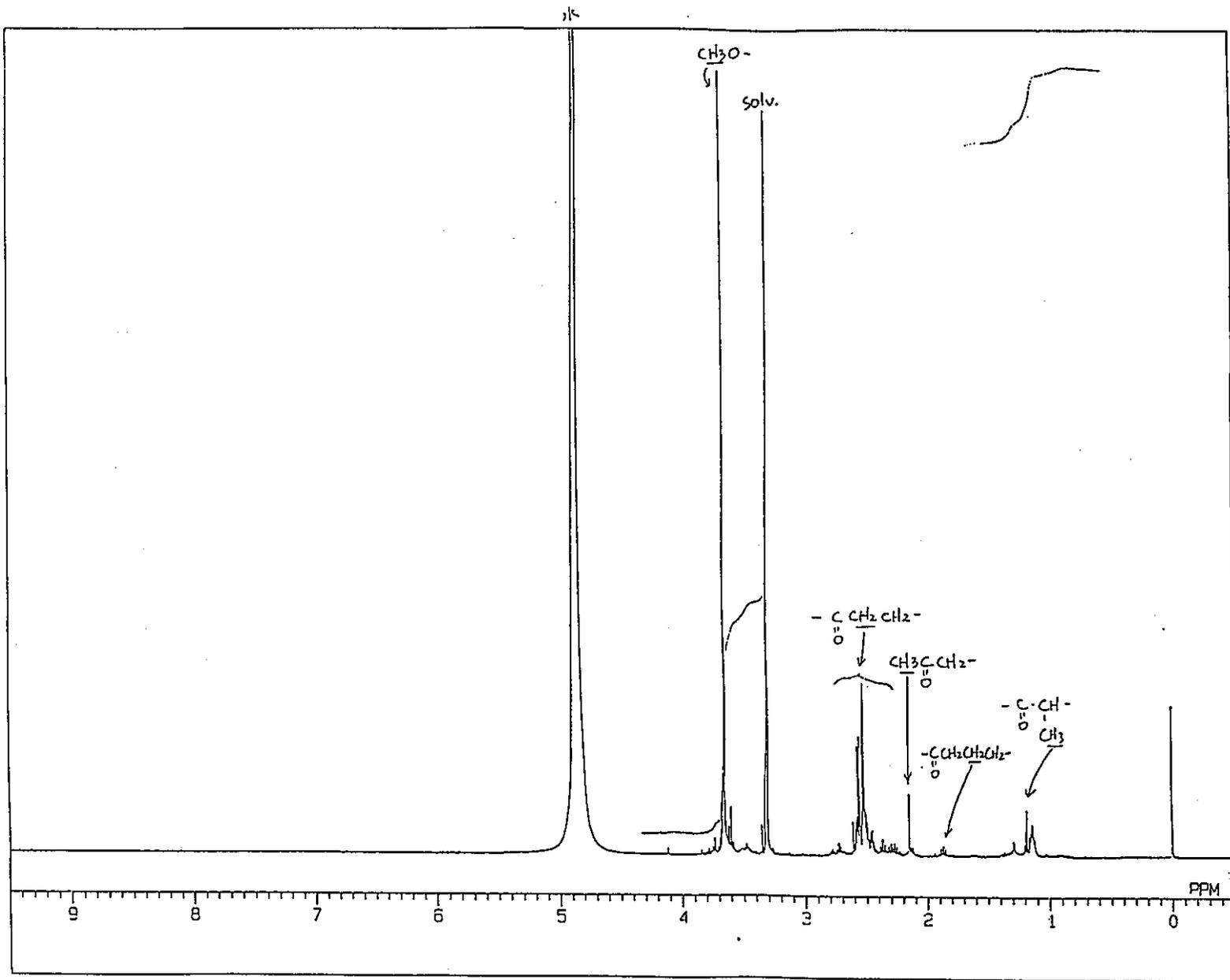


図-52 A H試験, 1095d 浸出液 GPC 分取物(4)の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル 分析結果

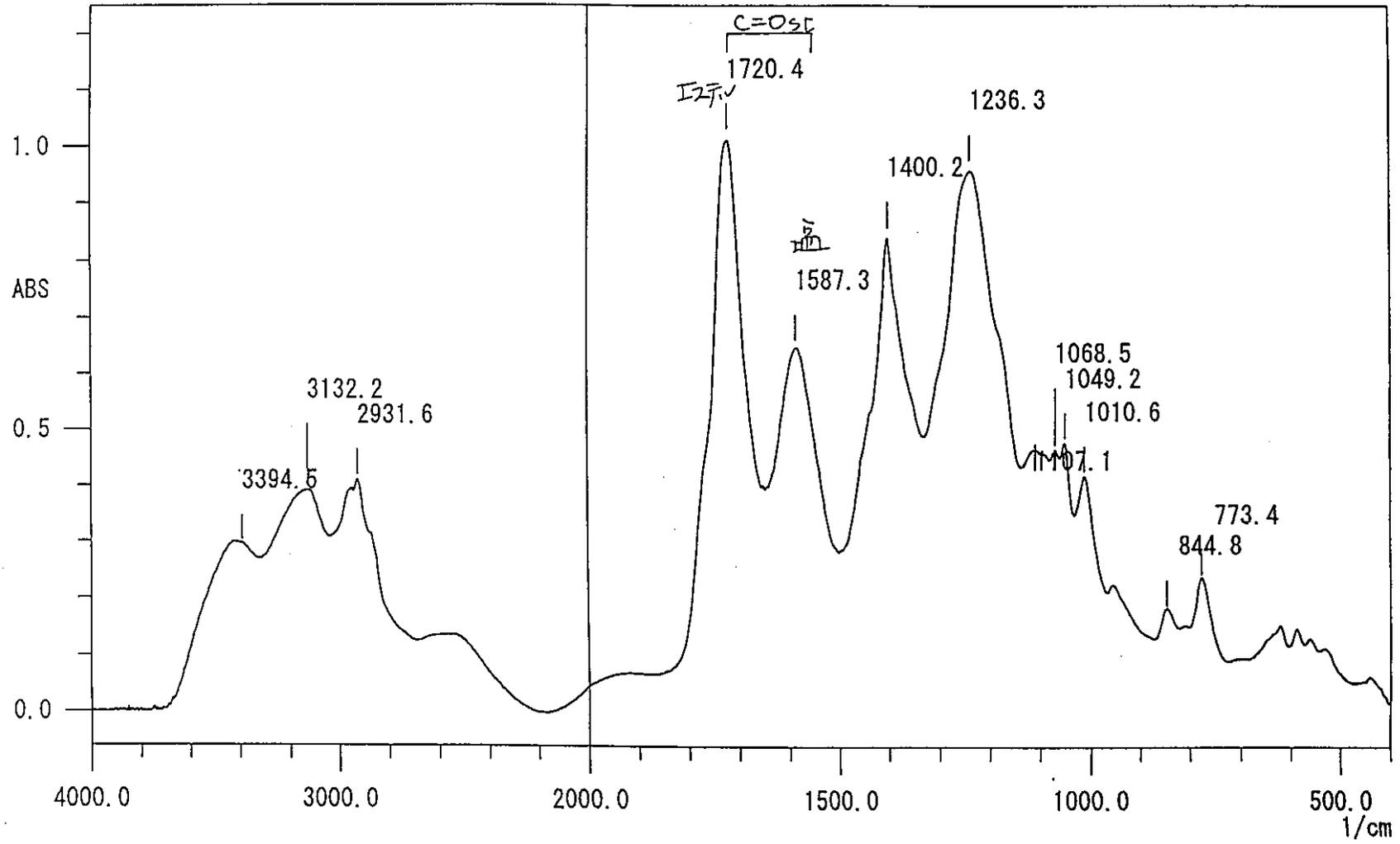


図-53 A H試験, 1095d 浸出液 GPC 分取物(5)のFT-IR スペクトル 分析結果

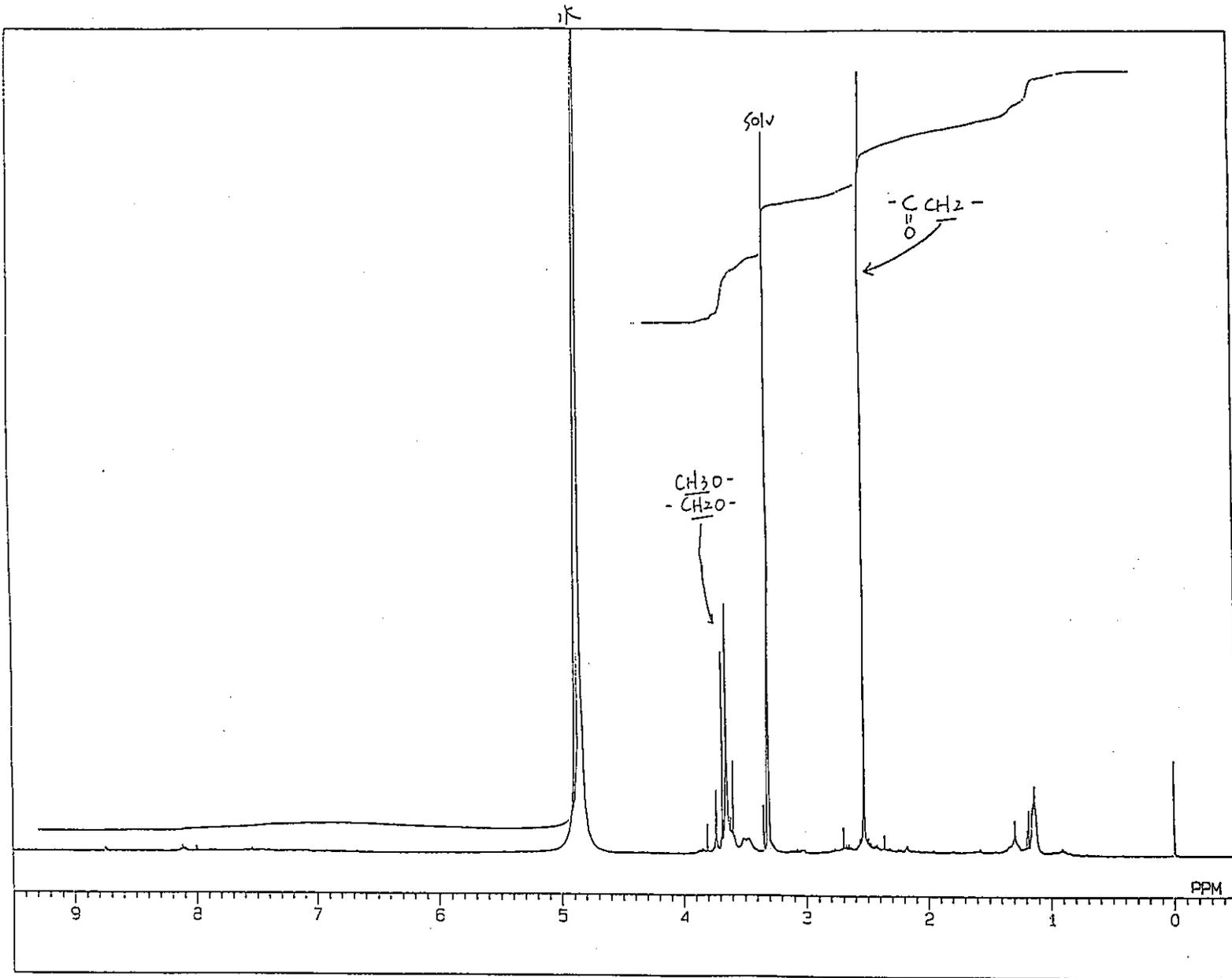


図-54 AH試験, 1095d 浸出液 GPC 分取物(5)の¹H-NMRスペクトル 分析結果

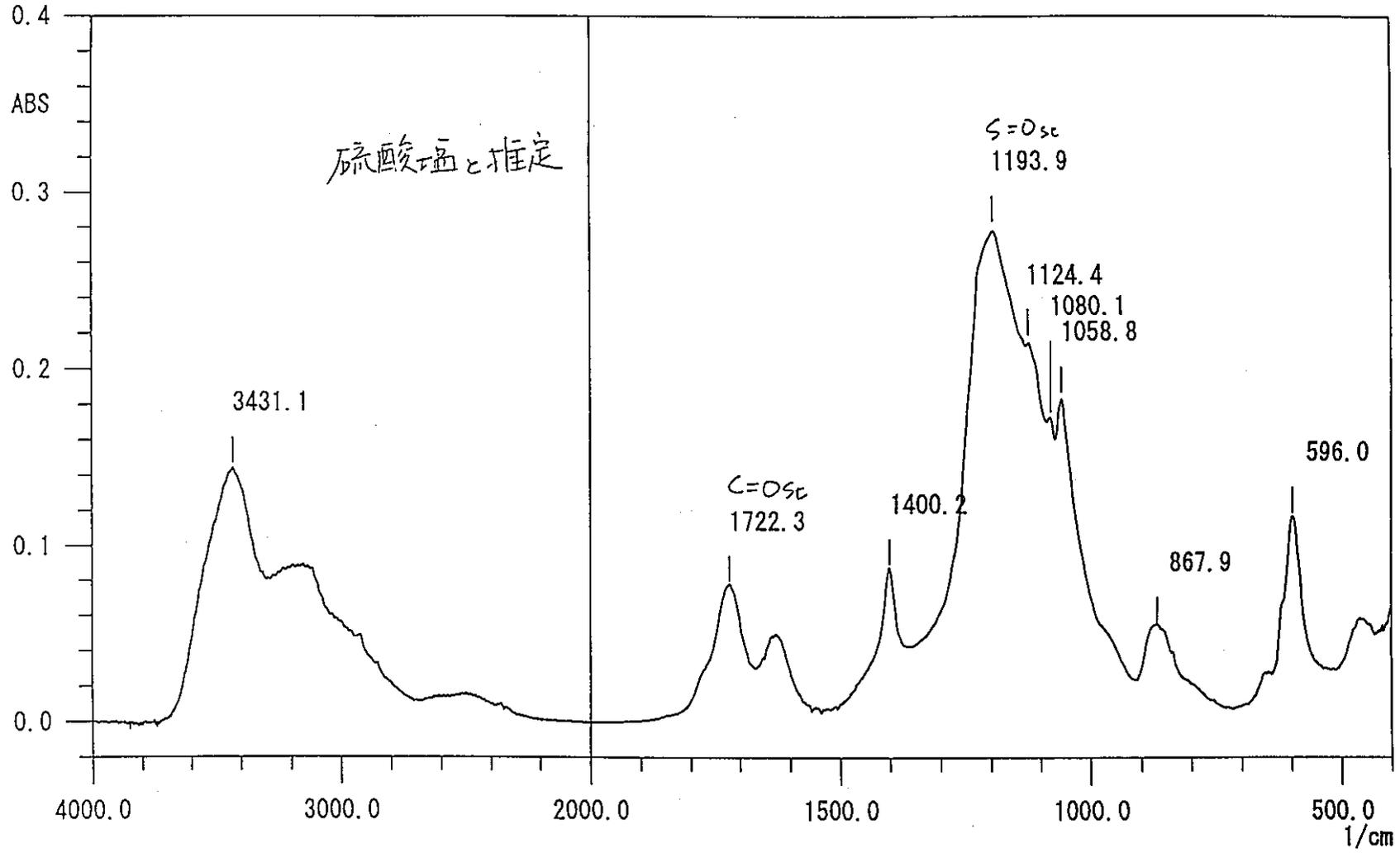


図-55 AH試験, 1095d 浸出液 マーブル不溶物のFT-IR スペクトル分析結果

4. 考察

今回、実施した大気下でのアスファルトの化学的劣化試験で確認されたアスファルトから溶出する主要な有機成分はギ酸、酢酸であることが確認された。

また、アスファルトから溶出する全有機炭素の溶出量は試験日数の経過に伴って増加の傾向を示し、全有機炭素中のギ酸、酢酸の溶出量も全有機炭素の溶出量と同じ増加傾向を示すことからギ酸、酢酸はアスファルトから溶出する主要な可溶性有機成分であることを裏付けることができる。

ギ酸、酢酸以外の可溶性有機成分としては、シュウ酸、トリエチレングリコール、コハク酸がギ酸、酢酸の濃度に次いで存在していることが分析により明らかとなった。ここで、

全有機炭素中の占めるこれら可溶性有機成分の割合として、表-18 にギ酸、酢酸、シュウ酸の濃度をTOC 換算したものと及び表-19 にはトリエチレングリコール、コハク酸の濃度をTOC 換算した結果を示す。また、表-20 には表-18, 19の可溶性有機成分のTOC 換算値を基に計算した全有機炭素(TOC) への寄与率を示す。表-20 からわかるようにアスファルト単純系劣化試験(No. ①~⑤) での全有機炭素中の占める可溶性有機成分の平均TOC 寄与率は約63% となり、アスファルト複合系劣化試験(No. ⑥~⑨) では約47% となった。

このことから、アスファルト単純系劣化試験では約37%、複合系劣化試験では約53% が定性できない可溶性有機成分として存在していることになる。

定性できない可溶性有機成分の分析については、今回アスファルト単純系劣化試験のAH1095d 試料について、TMS化によるGC/MS やFT-IR, ¹H-NMR, メタノール系GPC 分析を行った。

分析の結果、AH1095d の主要有機成分(ギ酸、酢酸等) 以外の有機成分は極めて複雑であり、多種多様の有機成分の集合体で一部の成分にはカルボキシル基を持つ乳酸やヒドロキシカルボン酸が検出されたが、その濃度は数mg/dm³オーダーであり、TRU核種との錯形成反応の寄与は低いと考えられる。また、定性できない可溶性有機成分の割合が単純系に比べて複合系の方が大きいのは、複合系のアスファルト劣化試験では、浸出液がアルカリ性であり、アルカリによるアスファルトの複雑な加水分解反応により、複雑な構造の高分子有機成分の溶出あるいは生成が行われ、今回の分析では定性ができなかったものと考えられる。

以上より、大気下でのアスファルトの化学的劣化試験で浸出液に溶出し、TRU核種との錯形成反応に寄与すると考えられる有機配位子はギ酸、酢酸が主要な有機成分であると考えられる。

表-18 低分子量カルボン酸のTOC 換算値

試験条件		浸出期間(d)									
		28	28 フランク	56	91	91 フランク	182	364	730	1095	
アスファルト化学的劣化試験	ギ酸	AH	ND	—	3	—	—	15	50	60	130
		AH/Ni	—	—	—	—	—	—	—	78	110
		AH/Zr	—	—	—	—	—	—	—	76	97
		AH[Zr]	—	—	—	—	—	—	17	—	120
		AH[Ni]	—	—	—	—	—	—	—	—	130
		ACH	ND	—	ND	5	—	15	34	160	400
	ACNH	—	ND	3	5	ND	13	25	120	220	
	酢酸	AH	ND	—	6	—	—	27	88	124	204
		AH/Ni	—	—	—	—	—	—	—	176	160
		AH/Zr	—	—	—	—	—	—	—	164	140
		AH[Zr]	—	—	—	—	—	—	38	—	192
		AH[Ni]	—	—	—	—	—	—	—	—	188
ACH		ND	—	5	16	—	22	92	116	212	
ACNH	—	ND	6	14	ND	26	68	108	144		
シユウ酸	AH	—	—	—	—	—	—	—	—	2	
	AH/Ni	—	—	—	—	—	—	—	—	4	
	AH/Zr	—	—	—	—	—	—	—	—	1	
	AH[Zr]	—	—	—	—	—	—	0.05	—	1	
	AH[Ni]	—	—	—	—	—	—	—	—	3	
	ACH	—	—	—	—	—	—	1	0.5	2	
	ACNH	—	—	—	—	—	—	—	1	2	

単位:mg/dm³

注) 表中の「—」は分析を行っていないため、TOC換算は行っていないものを示す。
また、—線枠は今回の分析した値のTOC 換算値を示す。

TOC換算法

ギ酸: HCOOH濃度 × 12/46
酢酸: CH₃COOH濃度 × 24/60
シユウ酸: HOOC-COOH濃度 × 24/90

C=12, HCO₂=46
C₂=24, HCO₂=60
C₂=24, HOOC-COOH=90

表-19 TEG(トリエチレングリコール), コハク酸のTOC 換算値

		浸出期間 (d)			
		730		1095	
アスファルト化学的劣化試験	試験条件	TEG	コハク酸	TEG	コハク酸
	AH	—	—	0.3	3.9
	AH/Ni	—	—	0.3	6.5
	AH/Zr	—	—	0.3	3.3
	AH[Zr]	—	—	1.2	ND
	AH[Ni]	—	—	0.7	1.7
	ACH	0.4	ND	0.1	ND
	ACNH	0.7	ND	2.0	0.1

注) 表中の「—」は分析を行っていないため、TOC換算は行っていないものを示す。
 また、—線枠は今回の分析した値のTOC換算値を示す。 単位: mg/dm³

TOC換算法
 TEG: $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 濃度 $\times 72/150$ $C_6=72, C_6H_{14}O_4=150$
 コハク酸: $(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ 濃度 $\times 48/118$ $C_4=48, (\text{CH}_2\text{COOH})_2=118$

表-20 可溶性有機成分のTOC 寄与率

No	浸出液名	* 可溶性有機成分のTOC	浸出液中のTOC	**TOC 寄与率%
①	AH1095d	340	530	64.2
②	AH/Ni1095d	277	410	67.6
③	AH/Zr1095d	241	400	60.3
④	AH(Ni)1095d	326	540	60.4
⑤	AH(Zr)1095d	314	490	64.1
⑥	ACH730d	277	680	40.7
⑦	ACNH730d	231	550	42.0
⑧	ACH1095d	616	830	74.2
⑨	ACNH1095d	368	1200	30.7

* 可溶性有機成分のTOC : 乳酸, 酢酸, シュウ酸, コハク酸, トリエチレングリコール 中の量
 **TOC 寄与率 : 可溶性有機成分のTOC/浸出液中のTOC $\times 100$

5. まとめ

- 1) 今回分析した単純系及び複合系のアスファルト劣化液中には、TRU核種との錯体形成傾向の高い有機配位子として、モノカルボン酸のギ酸、酢酸が存在することが分かった。また、ギ酸、酢酸以外のカルボン酸としては、高級脂肪酸や芳香族カルボン酸が存在しているがその濃度は、ギ酸、酢酸濃度の数百分の1程度の濃度であった。
- 2) 単純系及び複合系のアスファルト劣化液中の全有機炭素量及びギ酸、酢酸の濃度は浸出期間とともに増加の傾向を示し、大気雰囲気においてアスファルトの劣化は酸化分解反応が寄与していることが考えられる。

参考にあスファルト劣化液中のTOCの経時変化を図-56に示す。

- 3) ギ酸、酢酸に生成反応については、前報(4)でも報告したが、アスファルト中の芳香族のメチル基またはエチル基が大気雰囲気、363Kでの劣化試験条件により酸化分解を受け、メチル基がギ酸にエチル基が酢酸に変化したものと推定される。ギ酸濃度が酢酸濃度に比べて上昇傾向が大きい。これは、アスファルトの酸化分解反応が浸出期間の経過に伴い、カルボン酸の内、安定なギ酸が生成する反応が進んでいるものと考えられる。

参考にあギ酸、酢酸の経時変化を図-57、図-58に示す。

- 4) アスファルトから溶出する主要な可溶性有機成分の内、ギ酸、酢酸以外のTRU核種との錯体形成に必要な有機配位子の存在について分析を行ったが、一部カルボキシル基を有する乳酸やヒドロキシカルボン酸が検出されたが、その濃度はギ酸、酢酸濃度より、数百分の1程度と低く、錯体形成の寄与は低いものと考えられた。

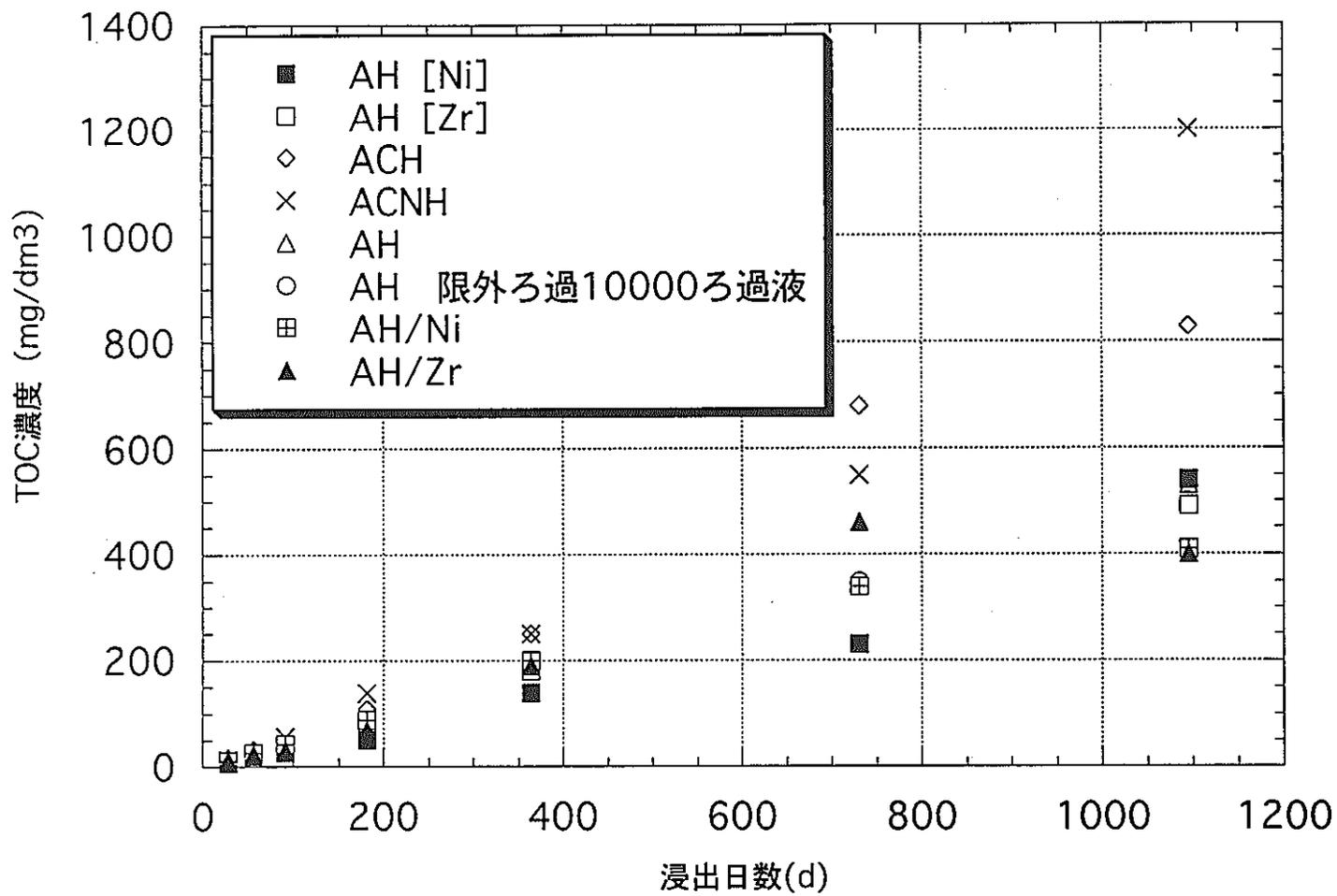


図-56 アスファルト浸出試験TOC濃度経時変化

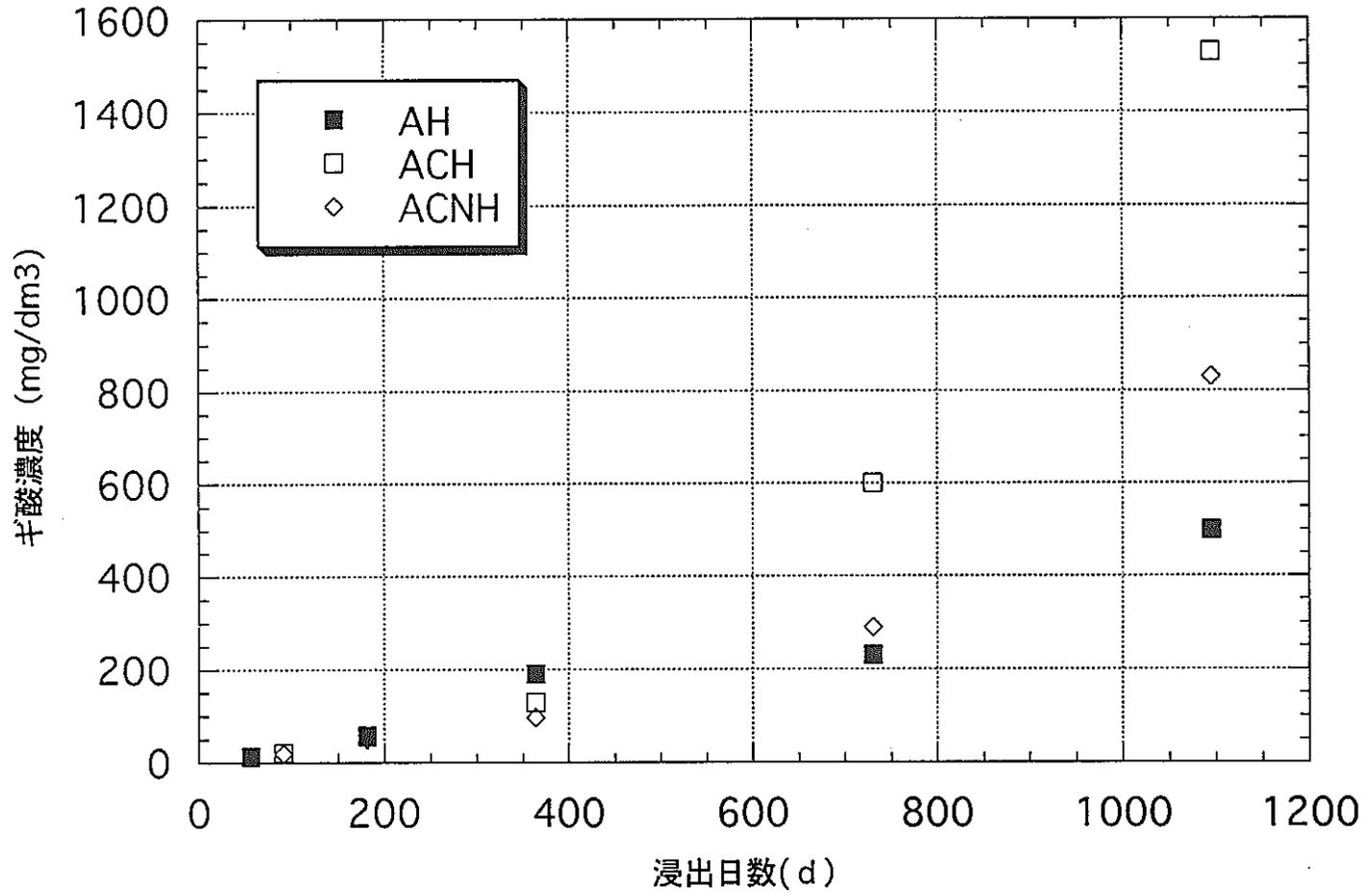


図-57 アスファルト浸出試験のギ酸濃度経時変化

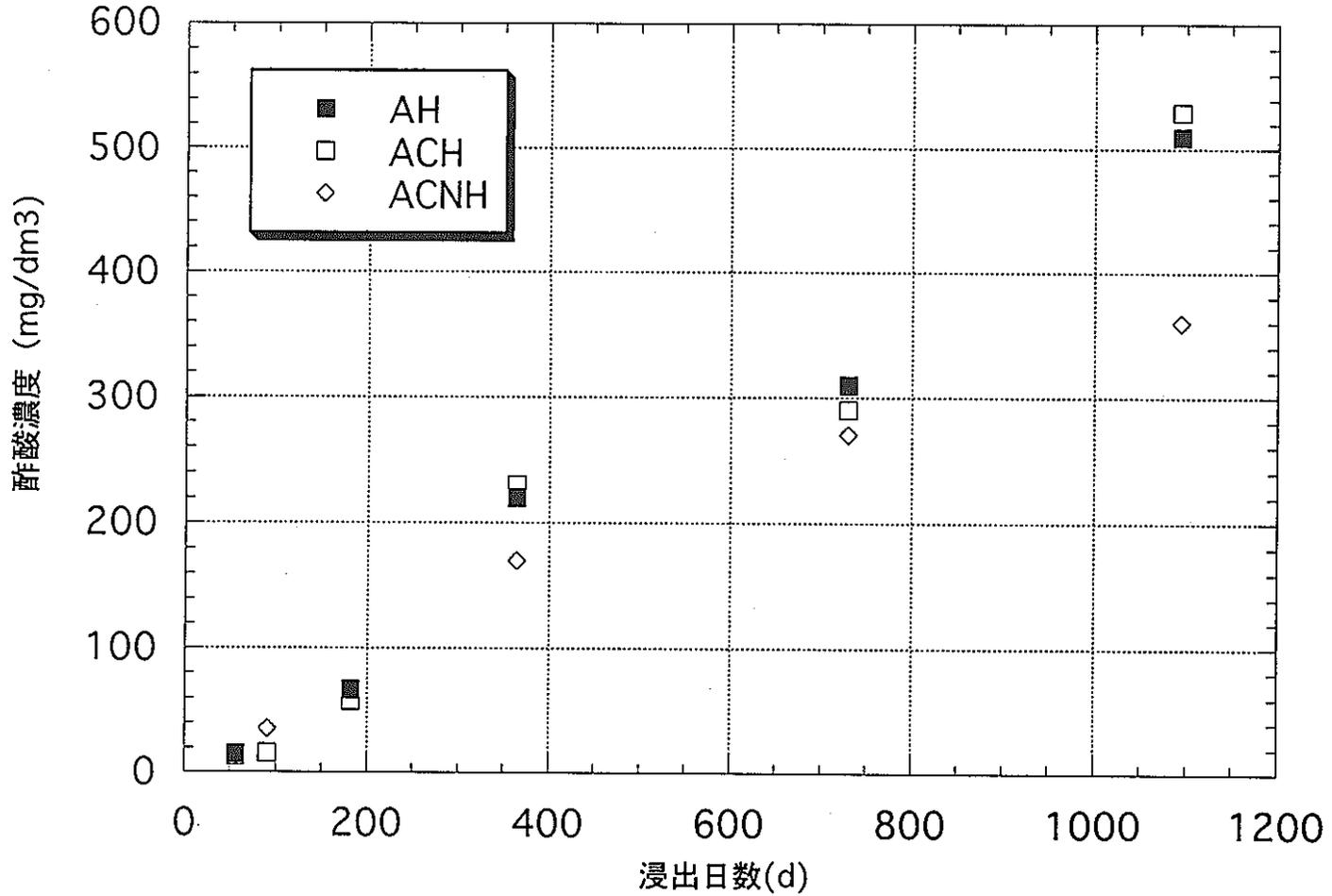


図-58 アスファルト浸出試験の酢酸濃度経時変化

6. 今後の計画

今後のアスファルト劣化試験については、以下の試験実施を計画している。

- 1) 現在計画されているアスファルト固化体は地下深部への処分が考えられている。地下深部は低酸素で還元性条件である。このような地下深部条件下でのアスファルトの劣化試験を行い、アスファルトの劣化状態を測定し、大気条件下でのアスファルトの劣化状態と比較し、アスファルトの劣化反応を解明する。
- 2) TRU 核種の代表核種としてプルトニウムを化学的劣化試験で得られた浸出液に添加し、プルトニウム溶解度及び錯形成定数の取得を目的とするホット試験を行う。

7. 謝辞

本試験を遂行するに当たり、劣化生成物の分析等におい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荻野氏及び大槻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 PN 8410-94-078(1994)
- 2) 加川昭夫, 須黒寿康, 福本雅弘, 宮本陽一, 中西芳雄 アスファルトから浸出する可溶性有機成分に関する評価試験 (2) :PNC PN 8410-94-281(1994)
- 3) 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 (3) -錯体形成に関与する可溶性有機成分の定性・定量分析- :PNC PN 8410-95-202(1995)
- 4) 加川昭夫, 須黒寿康, 福本雅弘 アスファルトから浸出する可溶性有機成分に関する評価試験 (4) -大気雰囲気アスファルト浸出試験及び放射線照射試験での可溶性有機成分の研究 - :PNC PN 8410-96-256(1996)
- 5) 固化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), アスファルトのカムクローブライナーによる組成分析法[JIP-5S-22-83]
- 6) 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)
- 7) 大木道則ら, 化学大辞典: 1 版, 東京化学同人(東京), (1989), P2388
- 8) P Biddle, BF Greenfiled, MH Hurdus, NJ Pilkington, MW Spindler and SJ Williams , ASPHALT DEGRADATION STUDIES DORAFT FINAL REPORT (Year1) to PNC, (AEA-ESD-0067), (July 1994)
- 9) 大木道則ら, 化学大辞典: 1 版, 東京化学同人(東京), (1989), P2211
- 10) L. R. Vanloon, Z. Kopajtic, Complexation of Cu^{2+} , Ni^{2+} and UO_2^{2+} by Radiolytic Degradation Products of Bitumen, Radiochimica Acta, Vol54, 193 ~199, 1991
- 11) 飯尾正宏, 小林昌敏, 日本原子力文化振興財団, アイソトープ・放射線の利用, P55~68, 1984
- 12) 大木道則ら, 化学大辞典: 1 版, 東京化学同人(東京), (1989), P364
- 13) 大木道則ら, 化学大辞典: 1 版, 東京化学同人(東京), (1989), P1802
- 14) 大木道則ら, 化学大辞典: 1 版, 東京化学同人(東京), (1989), P363

参考資料目次

参考資料—1

参考資料1—1	AH試験,	1095d 浸出液DI/CIMS スペクトル 分析結果
参考資料1—2	AH/Ni試験,	1095d 浸出液DI/CIMS スペクトル 分析結果
参考資料1—3	AH/Zr試験,	1095d 浸出液DI/CIMS スペクトル 分析結果
参考資料1—4	AH〔Ni〕試験,	1095d 浸出液DI/CIMS スペクトル 分析結果
参考資料1—5	AH〔Zr〕試験,	1095d 浸出液DI/CIMS スペクトル 分析結果
参考資料1—6	ACh試験,	730d 浸出液DI/CIMS スペクトル 分析結果
参考資料1—7	ACh試験,	1095d 浸出液DI/CIMS スペクトル 分析結果
参考資料1—8	ACHN試験,	730d 浸出液DI/CIMS スペクトル 分析結果
参考資料1—9	ACHN試験,	1095d 浸出液DI/CIMS スペクトル 分析結果

参考資料—2

AH試験, 1095d 浸出液GC/MS マススペクトル 解析データ

参考資料—3

AH/Ni試験, 1095d 浸出液GC/MS マススペクトル 解析データ

参考資料—4

AH/Zr試験, 1095d 浸出液GC/MS マススペクトル 解析データ

参考資料—5

AH〔Zr〕試験, 1095d 浸出液GC/MS マススペクトル 解析データ

参考資料—6

AH〔Ni〕試験, 1095d 浸出液GC/MS マススペクトル 解析データ

参考資料—7

ACh試験, 730d 浸出液GC/MS マススペクトル 解析データ

参考資料—8

ACh試験, 1095d 浸出液GC/MS マススペクトル 解析データ

参考資料—9

ACHN試験, 730d 浸出液GC/MS マススペクトル 解析データ

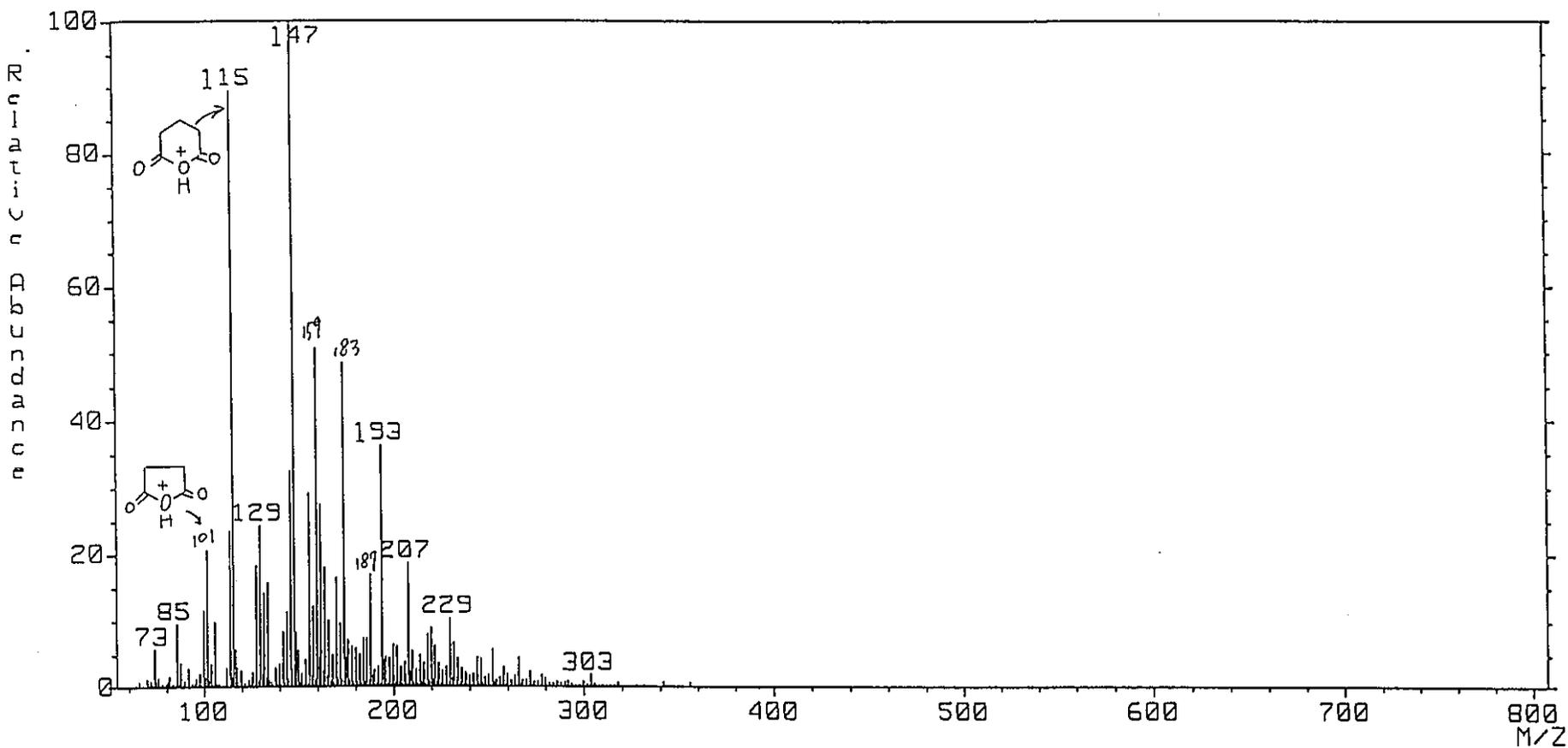
参考資料—10

ACHN試験, 1095d 浸出液GC/MS マススペクトル 解析データ

参考資料—11

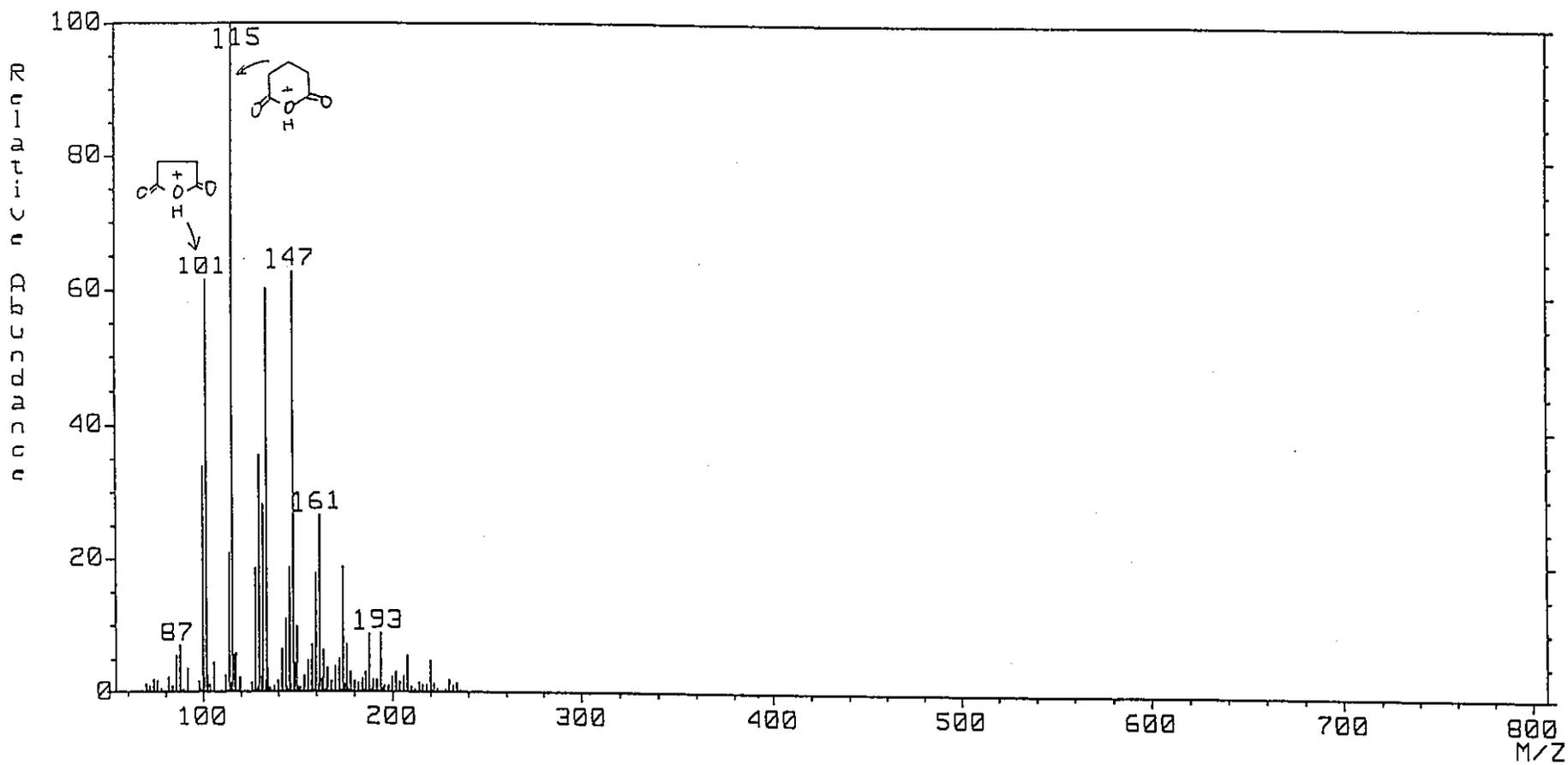
AH試験, 1095d 浸出液 TMS化物のGC/MS マススペクトル 解析データ

参考資料-1

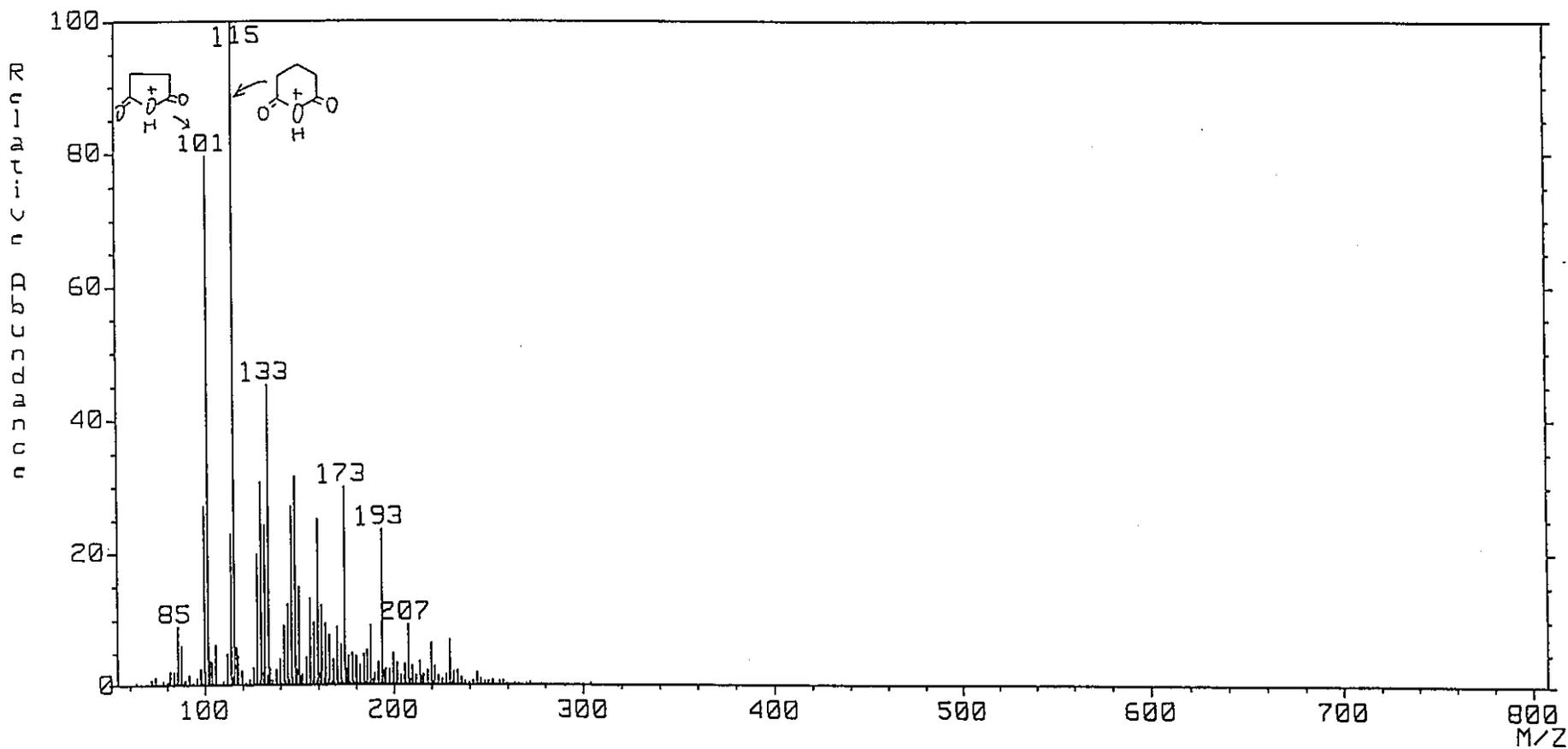


参考資料 1-1 AH試験,

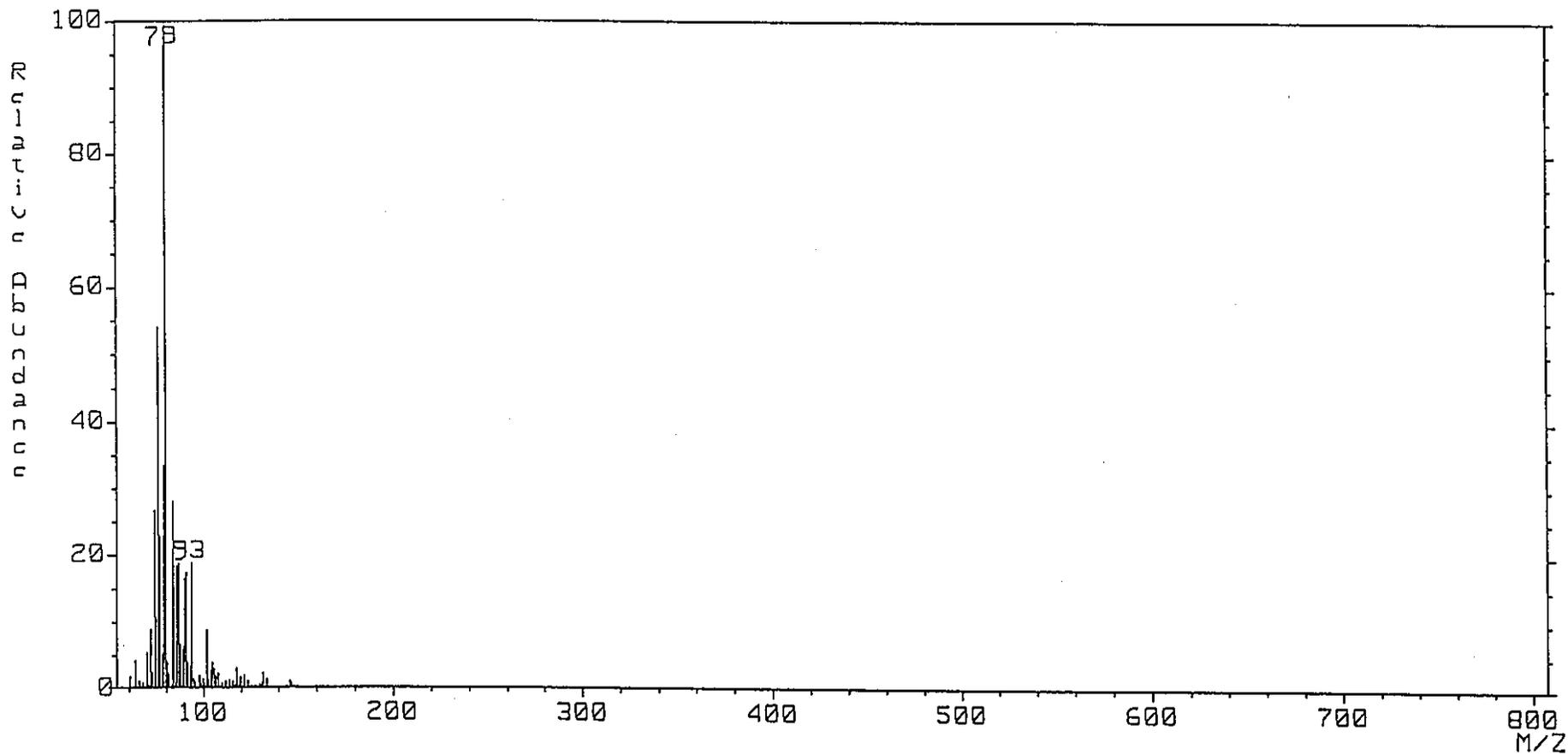
1095d 浸出液DI/CIMS スペクトル 分析結果



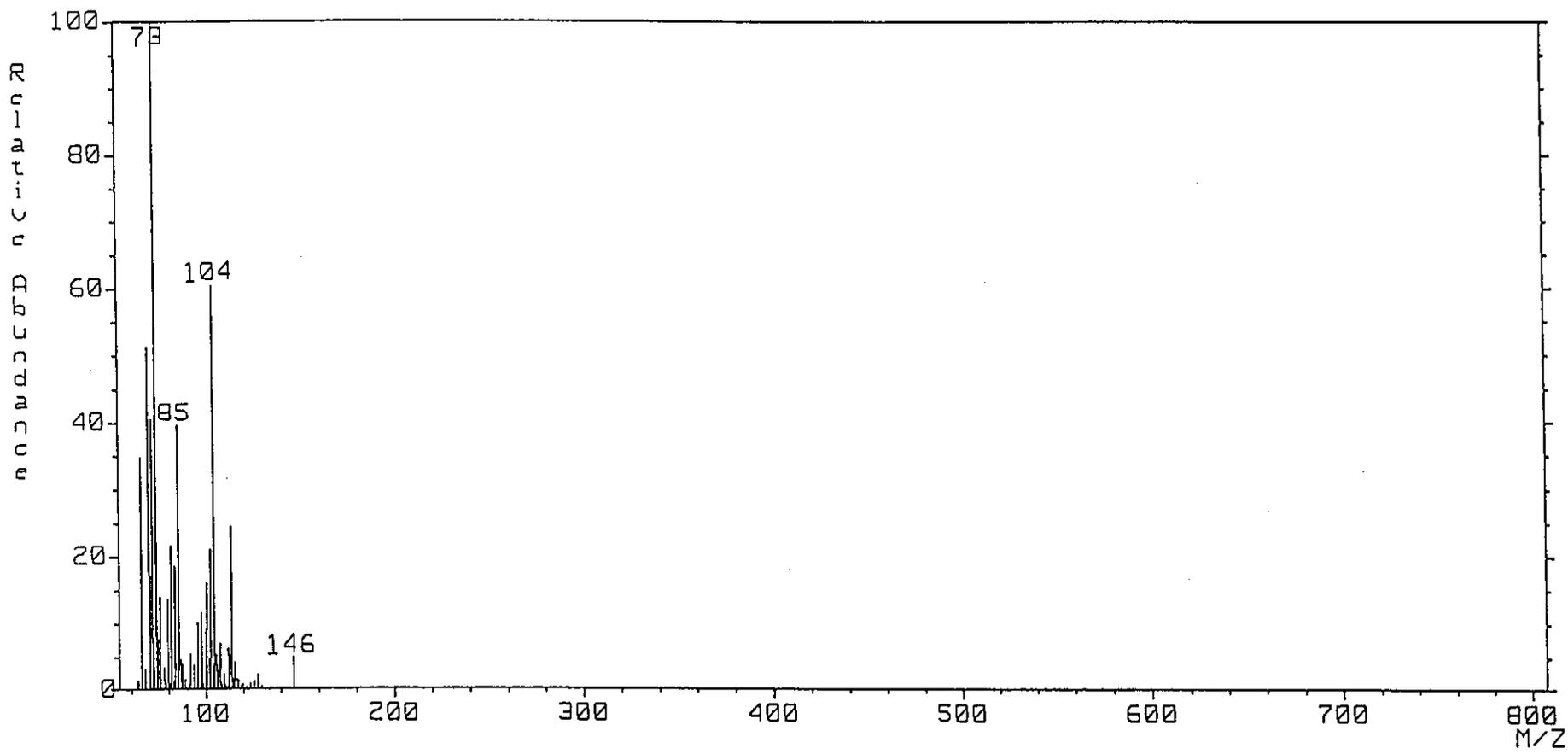
参考資料 1-2 AH/N i 試験, 1095d 浸出液DI/CIMS スペクトル 分析結果



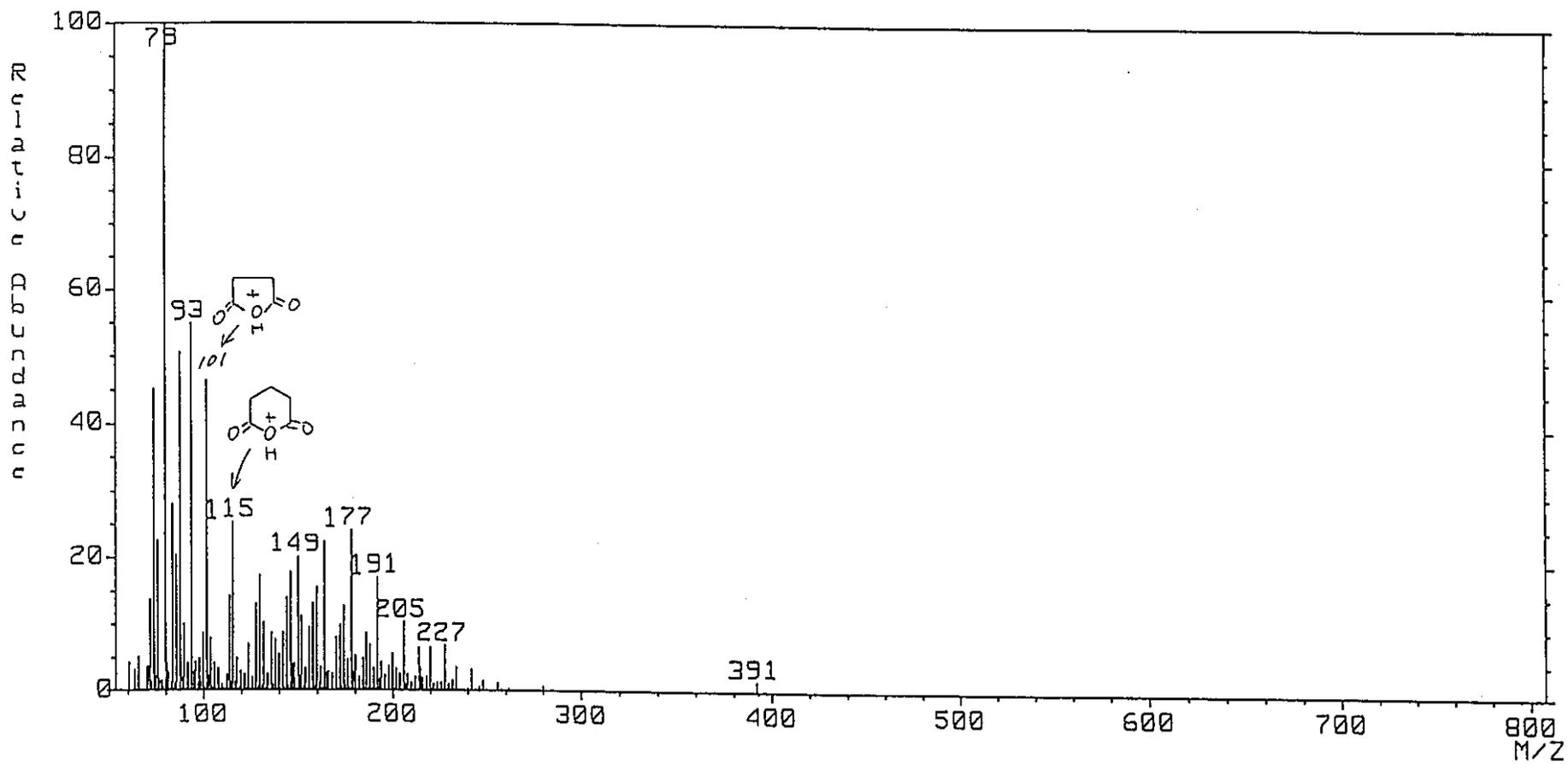
参考資料 1-3 AH/Zr 試験, 1095d 浸出液DI/CIMS スペクトル 分析結果



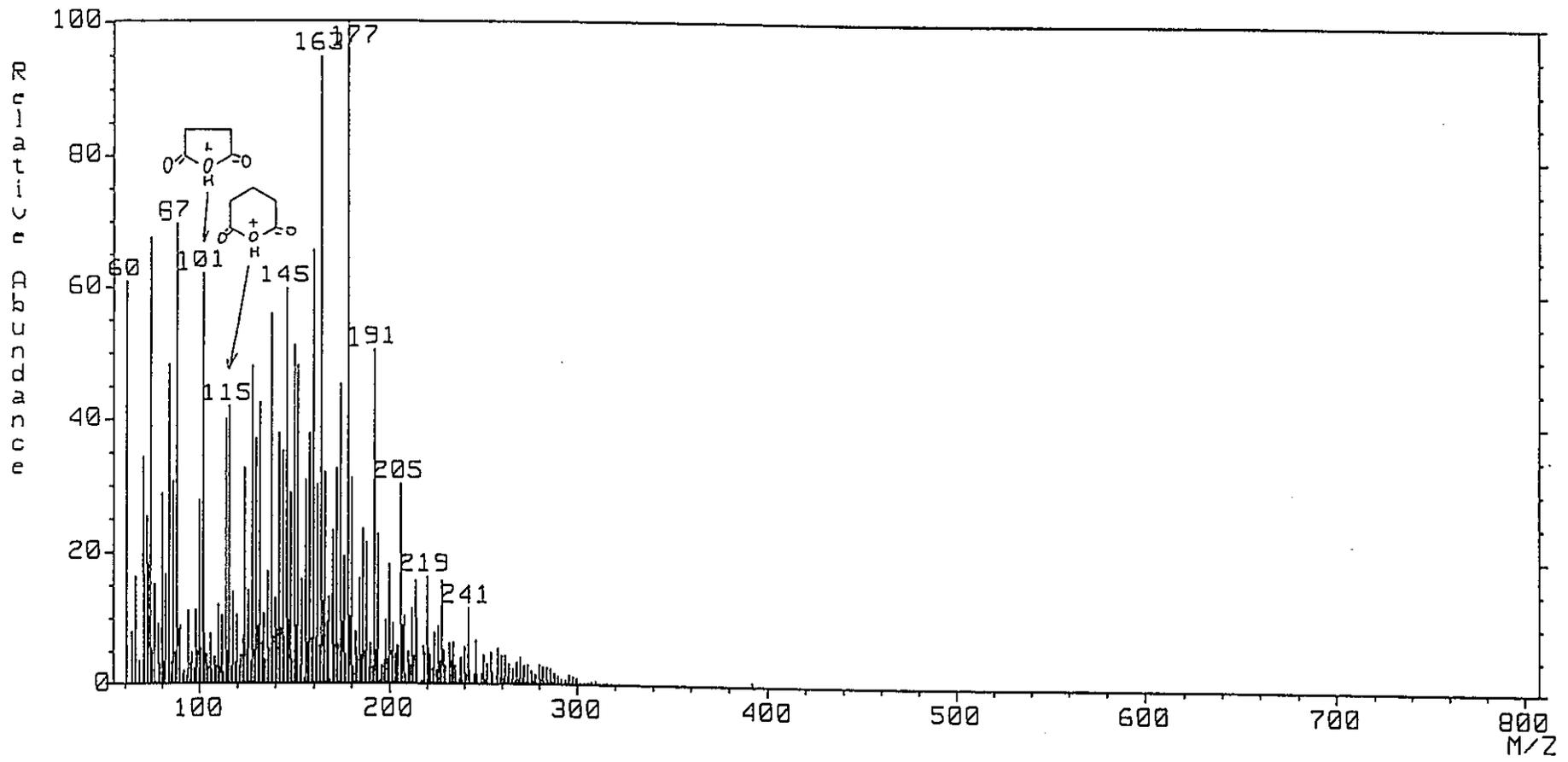
参考資料 1-4 AH (Ni) 試験, 1095d 浸出液DI/CIMS スペクトル 分析結果



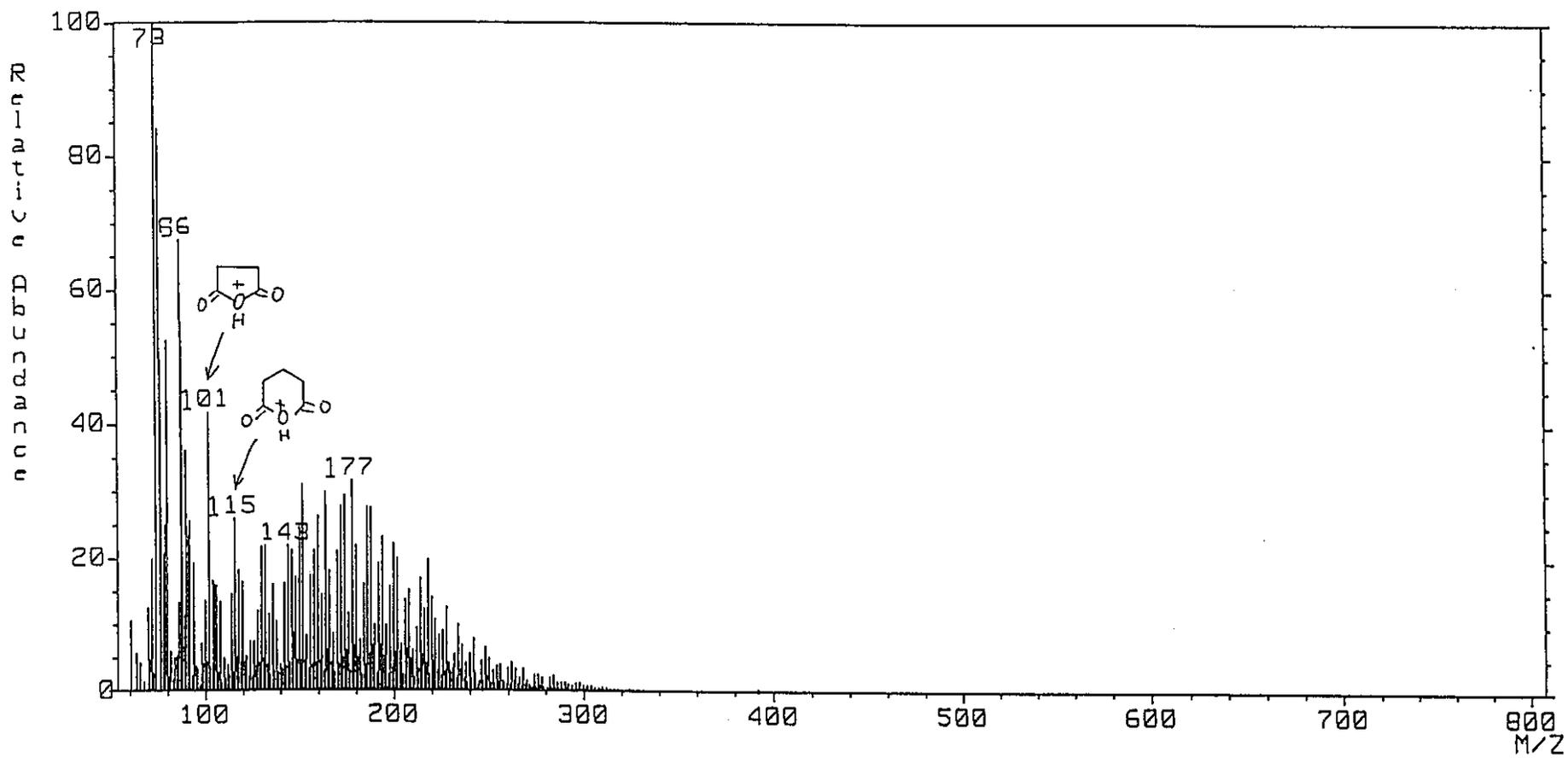
参考資料 1—5 AH [Zr] 試験, 1095d 浸出液DI/CIMS スペクトル 分析結果



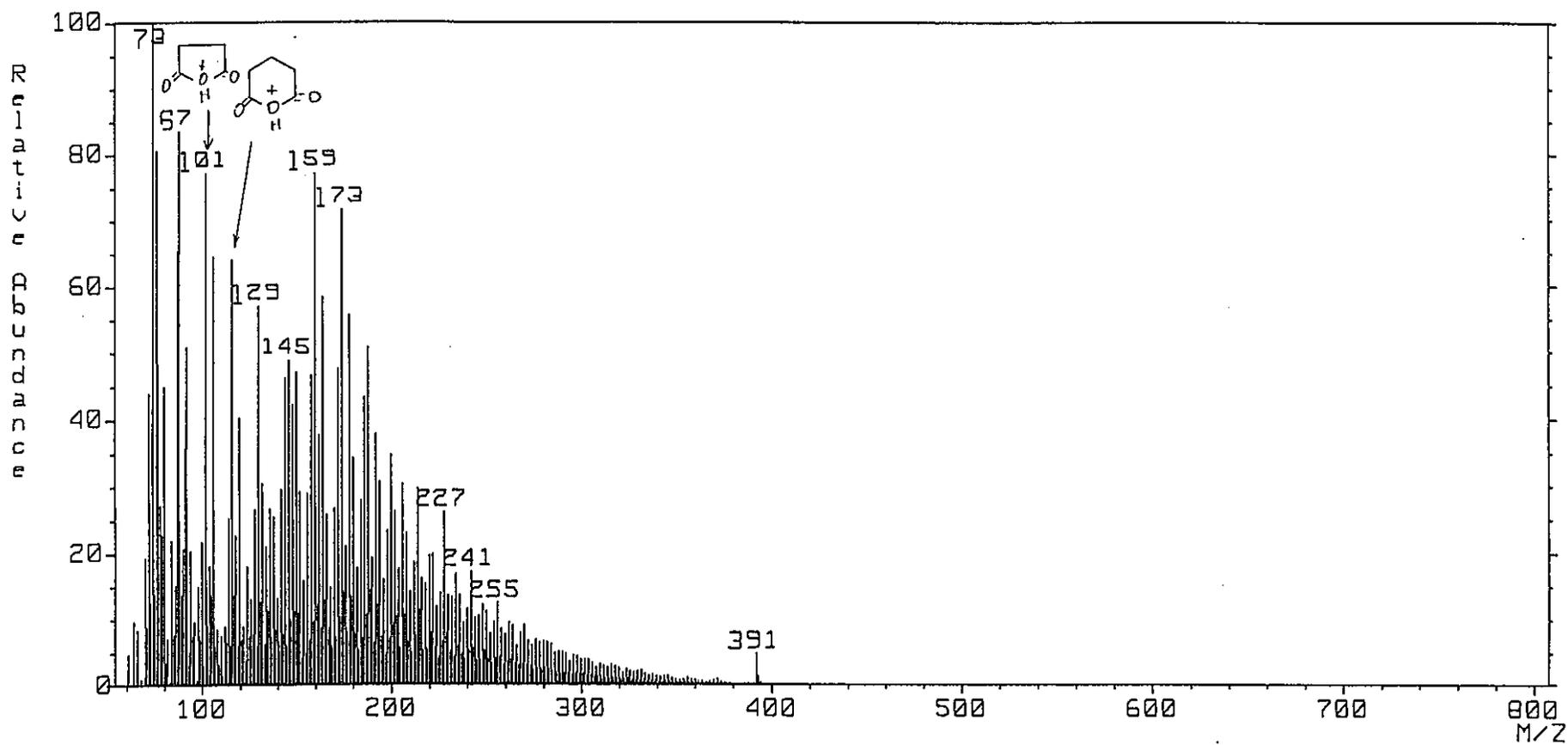
参考資料 1—6 ACH試験, 730d 浸出液DI/CIMS スペクトル 分析結果



参考資料 1-7 ACH試験, 1095d 浸出液DI/CIMS スペクトル 分析結果



参考資料 1-8 ACNH試験, 730d 浸出液DI/CIMS スペクトル 分析結果

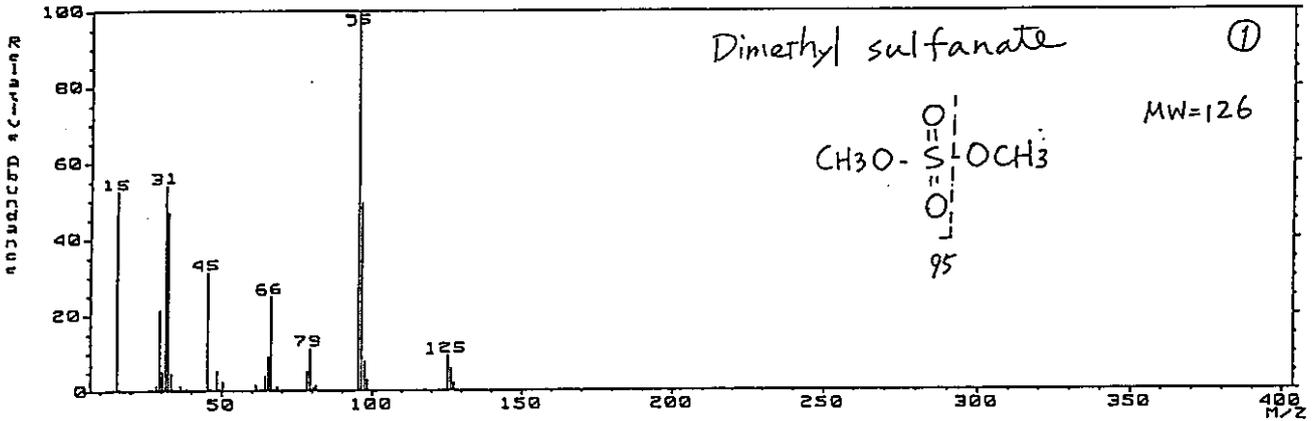


参考資料 1-9 ACNH試験, 1095d 浸出液DI/CIMS スペクトル 分析結果

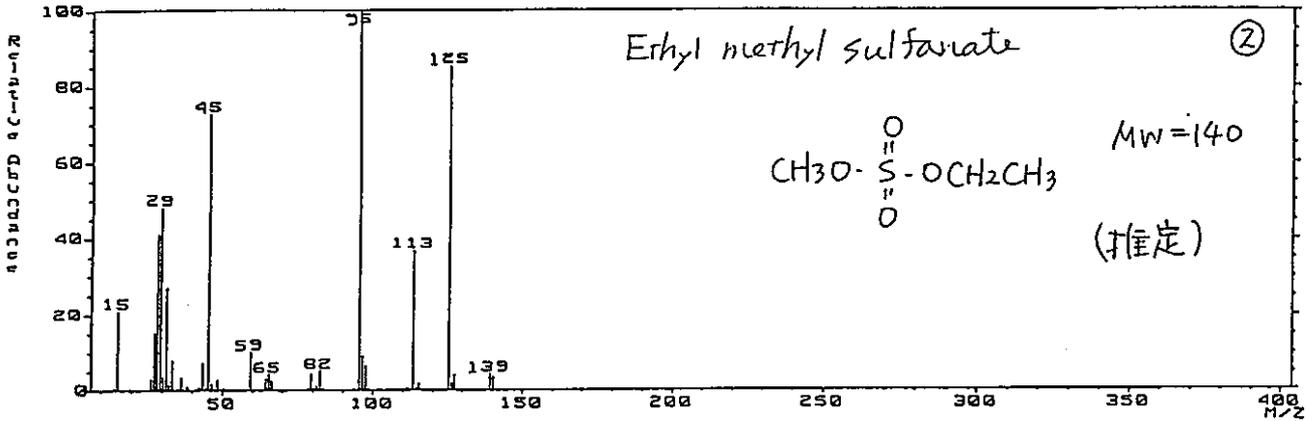
参考資料-2

AH試験, 1095d 浸出液GC/MS マススペクトル 解析データ No.1~No.36

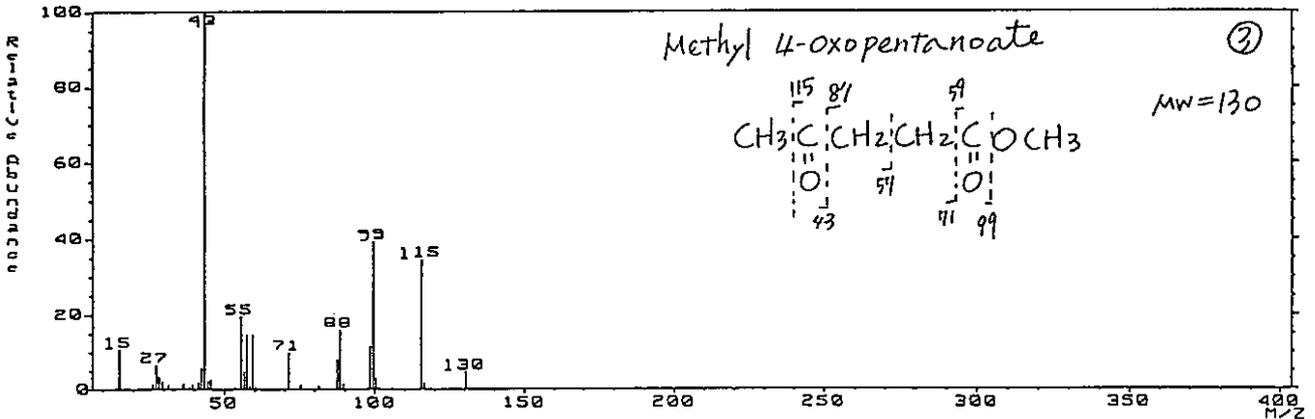
MS MASS SPECTRUM Data File: IE090K13 27-SEP-96 16:55
 Sample: 3374-201 Splitless OK-T401688
 Scan# (337) (337) GC 55.56 BP: m/z 95.0000 Int. 1499.2458 LV 0.00
 [coeff. 1.00]



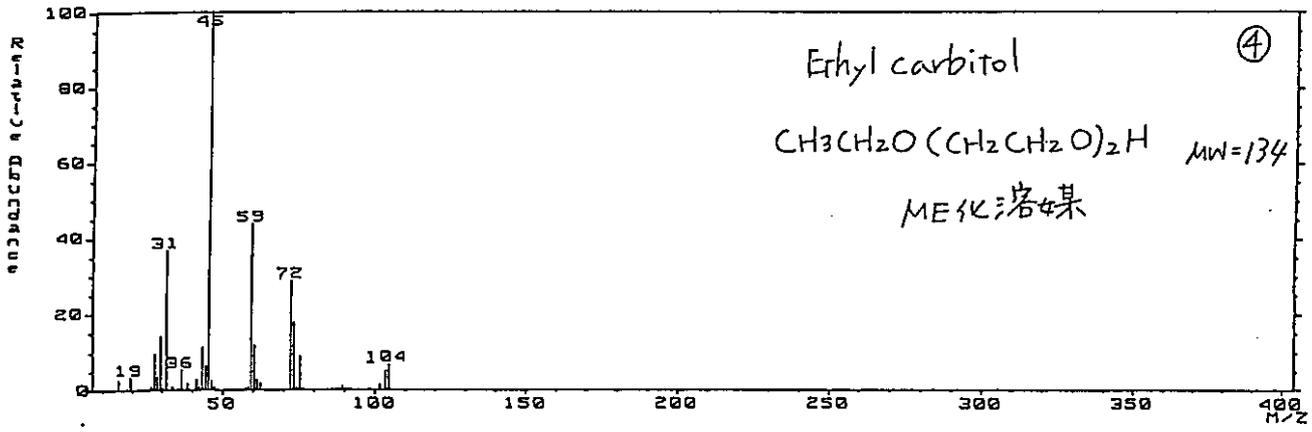
MS MASS SPECTRUM Data File: IE090K13 27-SEP-96 16:55
 Sample: 3374-201 Splitless OK-T401688
 Scan# (344) (337) GC 48.16 BP: m/z 95.0000 Int. 407.7396 LV 0.00
 [coeff. 1.00]



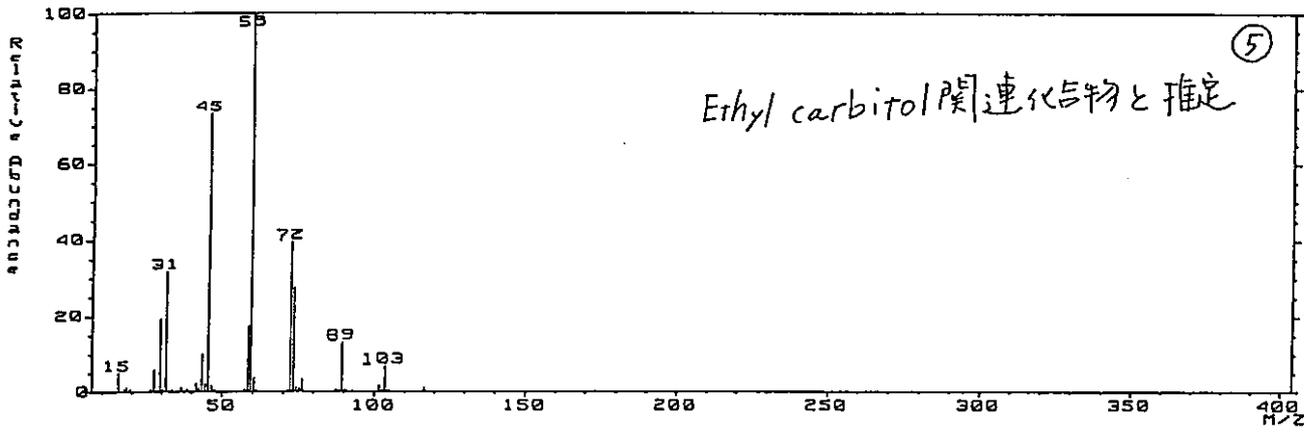
MS MASS SPECTRUM Data File: IE090K13 27-SEP-96 16:55
 Sample: 3374-201 Splitless OK-T401688
 Scan# (398) (392) GC 55.56 BP: m/z 43.0000 Int. 211.0609 LV 0.00
 [coeff. 1.00]



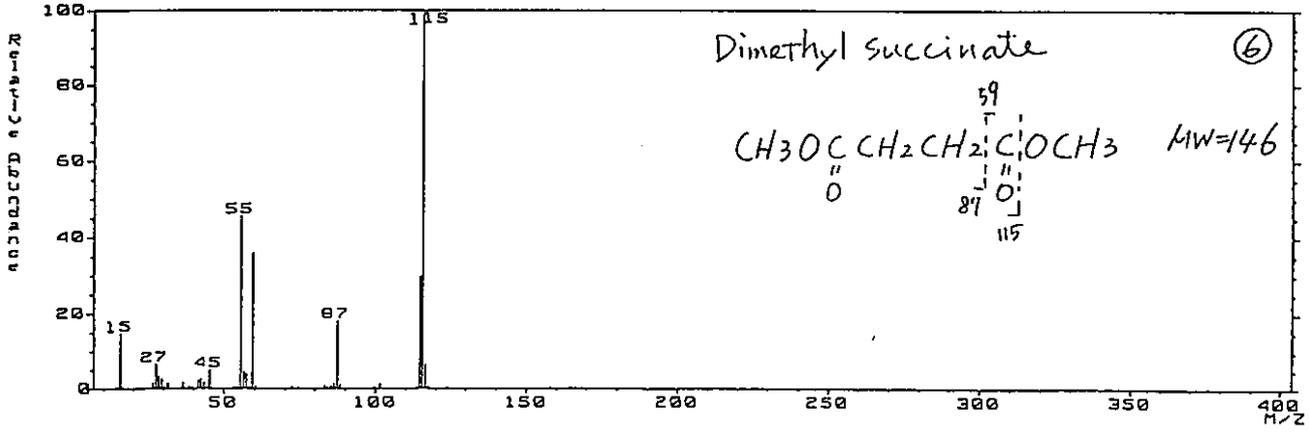
DATA FILE: IE090K:3 27-SEP-96 16:55
 SPLIT: OK-T401688
 GC: 59.75 BP: m/z 45.0000 Int. 792.7497 LV 0.00
 (413) [coef. 1.00]



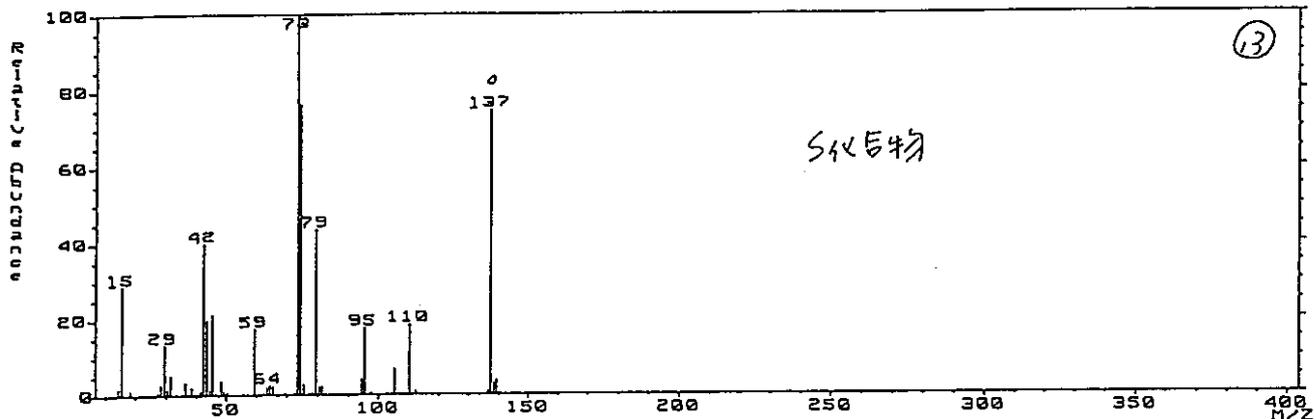
DATA FILE: IE090K:3 27-SEP-96 16:55
 SPLIT: OK-T401688
 GC: 60.56 BP: m/z 59.0000 Int. 164.8729 LV 0.00
 (429) [coef. 1.00]



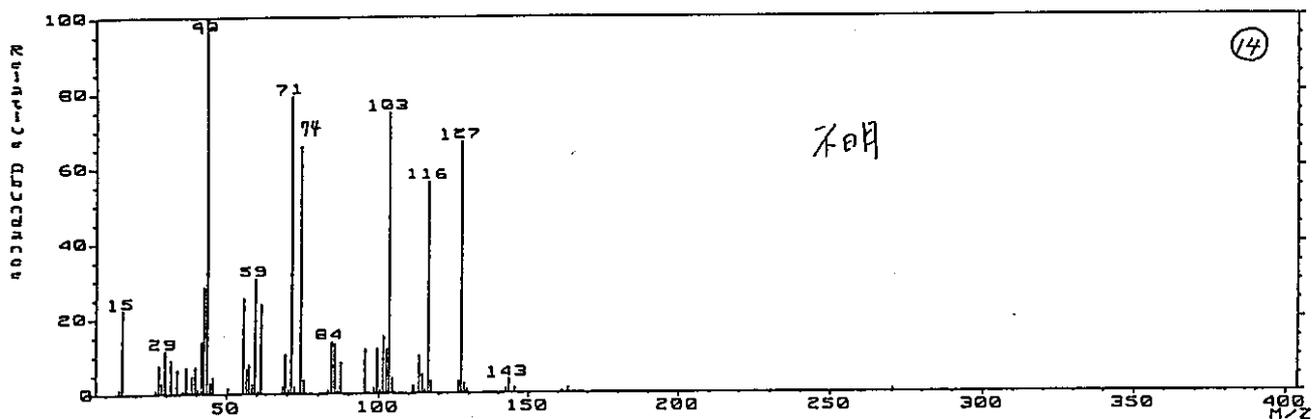
DATA FILE: IE090K:3 27-SEP-96 16:55
 SPLIT: OK-T401688
 GC: 63.16 BP: m/z 115.0000 Int. 967.3944 LV 0.00
 (456) [coef. 1.00]



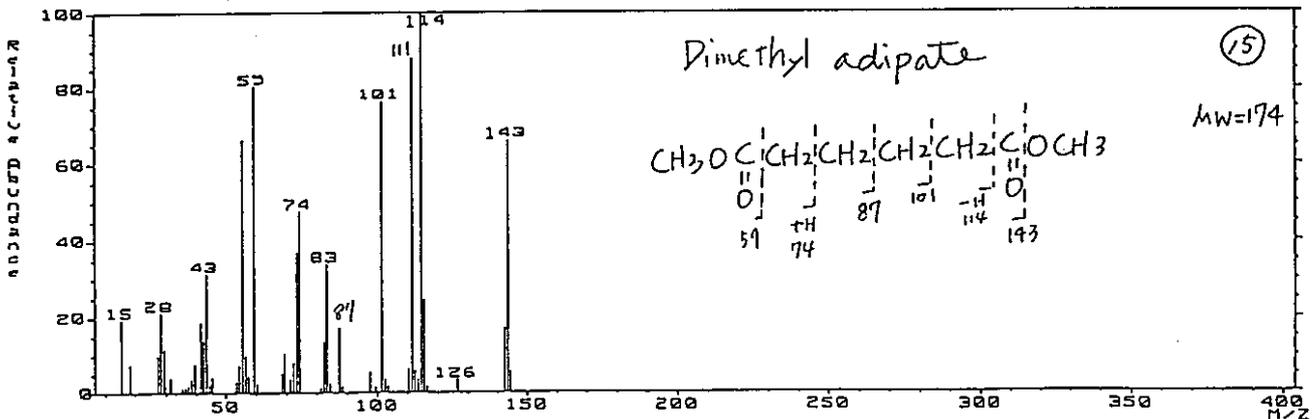
MASS SPECTRUM Data File: IE090K13 27-SEP-96 16:55
 Splitless OK-T401688
 #1: 11-21-96 55.76 BP: 1/168 73.0000 Int. 115.2588 LV 0.00
 #2: (613) (607) (coeff. 1.00)



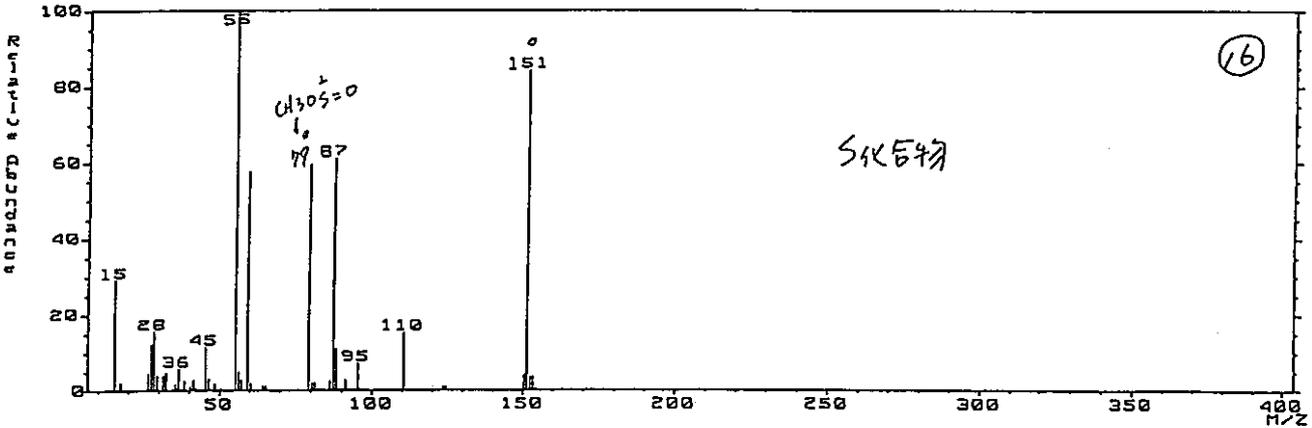
MASS SPECTRUM Data File: IE090K13 27-SEP-96 16:55
 Splitless OK-T401688
 #1: (606) (609) (coeff. 1.00) BP: 1/168 43.0000 Int. 29.4953 LV 0.00



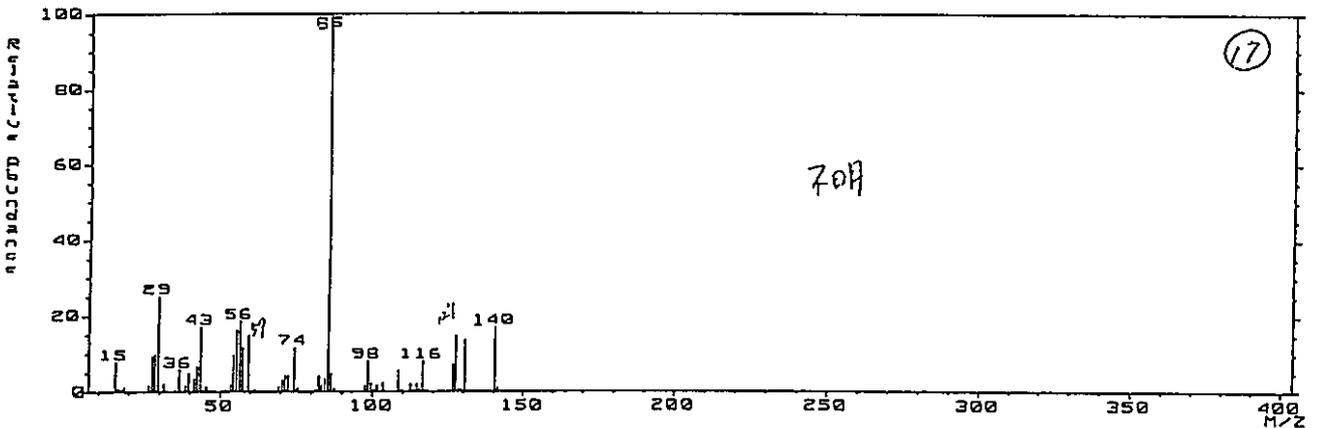
MASS SPECTRUM Data File: IE090K13 27-SEP-96 16:55
 Splitless OK-T401688
 #1: 11-21-96 56.86 BP: 1/168 114.0000 Int. 20.3048 LV 0.00
 #2: (602) (697) (coeff. 1.00)



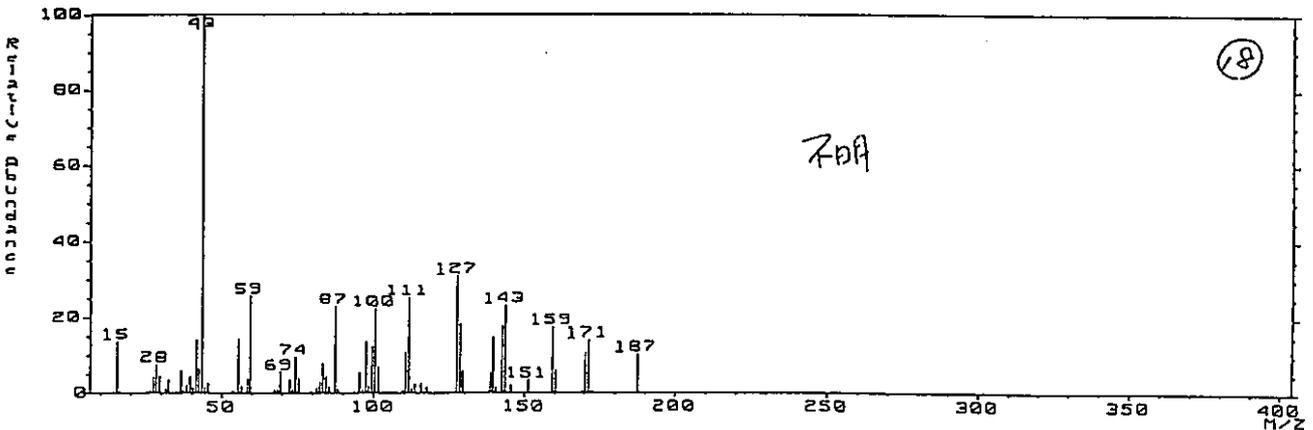
MASS SPECTRUM Data File: IE890K13 27-SEP-96 16:55
 (792) (792) Split# OK-T401688
 GC 111.26 BP: m/z 55.0000 Int. 33.6609 LV 0.00
 (coeff. 1.00)



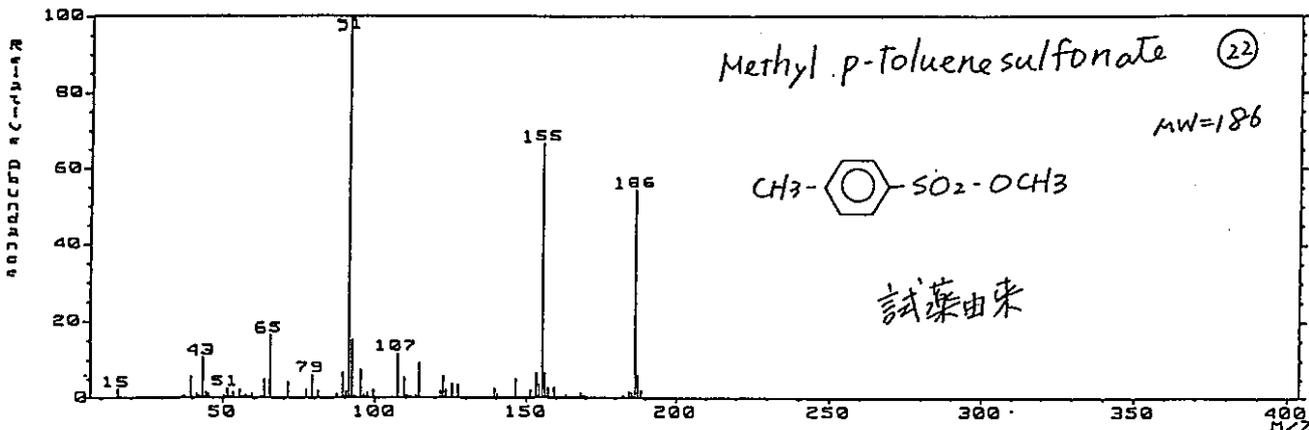
MASS SPECTRUM Data File: IE890K13 27-SEP-96 16:55
 (797) (792) Split# OK-T401688
 GC 111.26 BP: m/z 85.0000 Int. 66.0629 LV 0.00
 (coeff. 1.00)



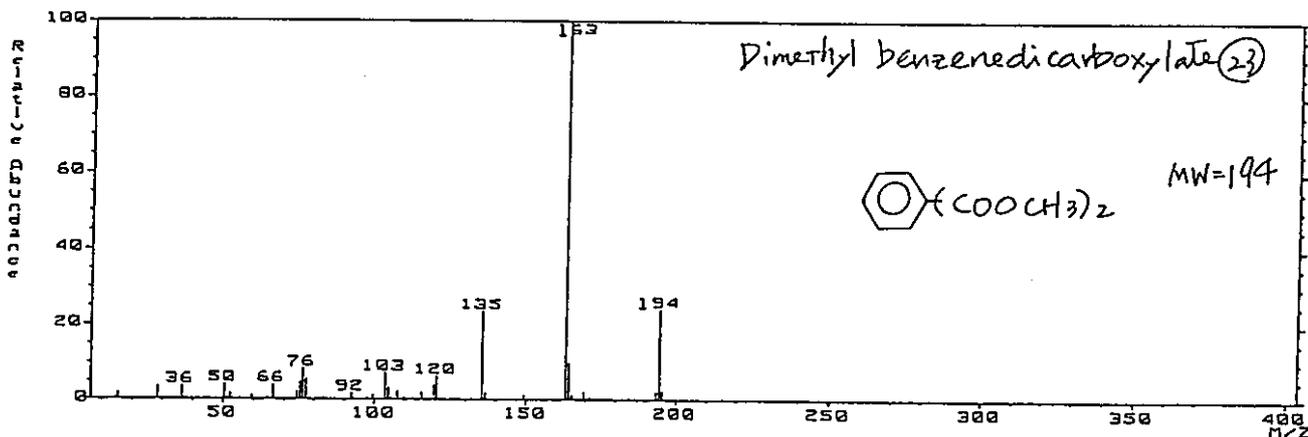
MASS SPECTRUM Data File: IE890K13 27-SEP-96 16:55
 (831) (827) Split# OK-T401688
 GC 116.00 BP: m/z 43.0000 Int. 24.1379 LV 0.00
 (coeff. 1.00)



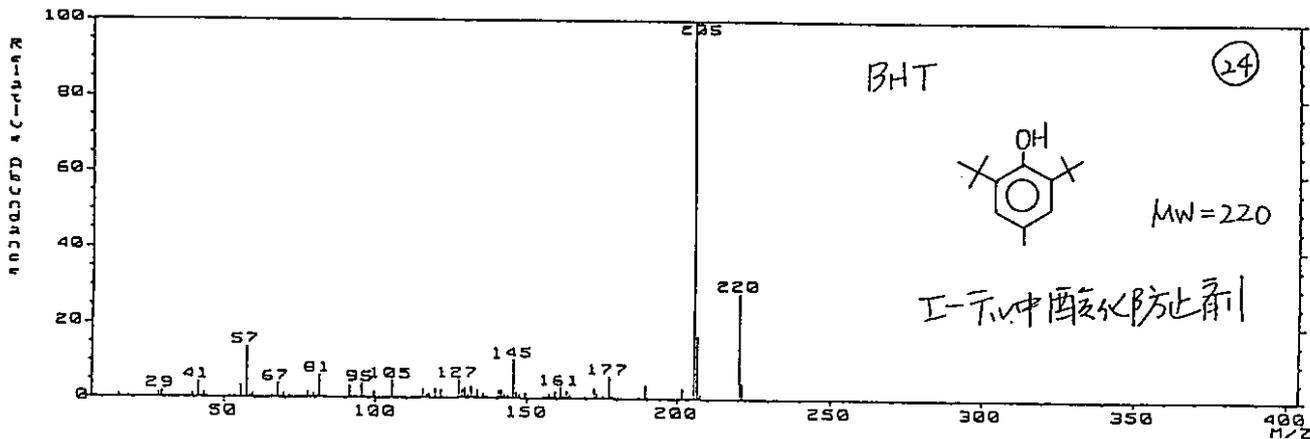
MASS SPECTRUM Data File: IEG90K:3 27-SEP-96 16:55
 Splitless OK-T401688
 GC 136.46 BP: m/z 91.0000 Int. 21.3729 LV 0.00
 (977) (974) (coef. 1.00)



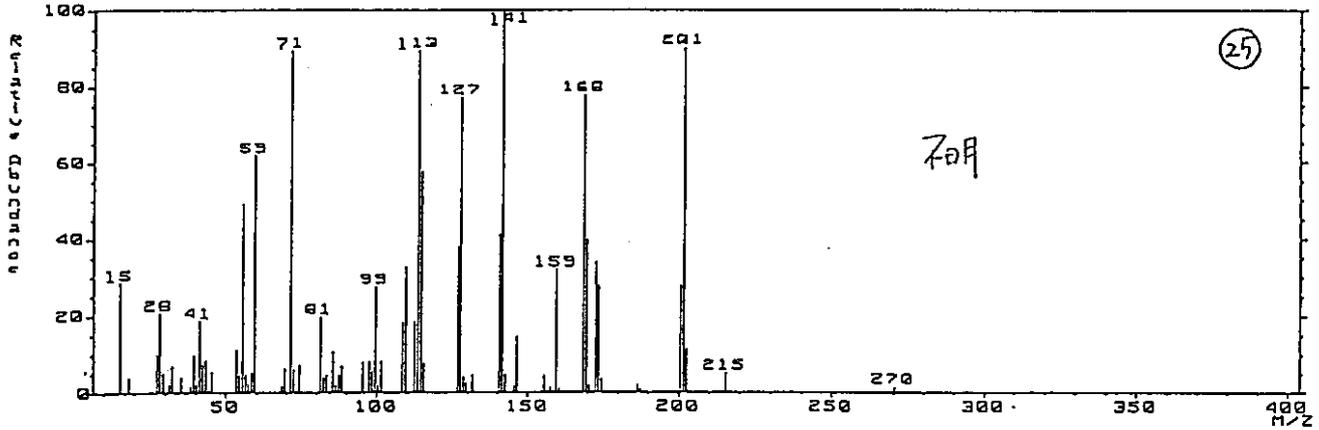
MASS SPECTRUM Data File: IEG90K:3 27-SEP-96 16:55
 Splitless OK-T401688
 GC 136.46 BP: m/z 163.0000 Int. 73.9258 LV 0.00
 (977) (974) (coef. 1.00)



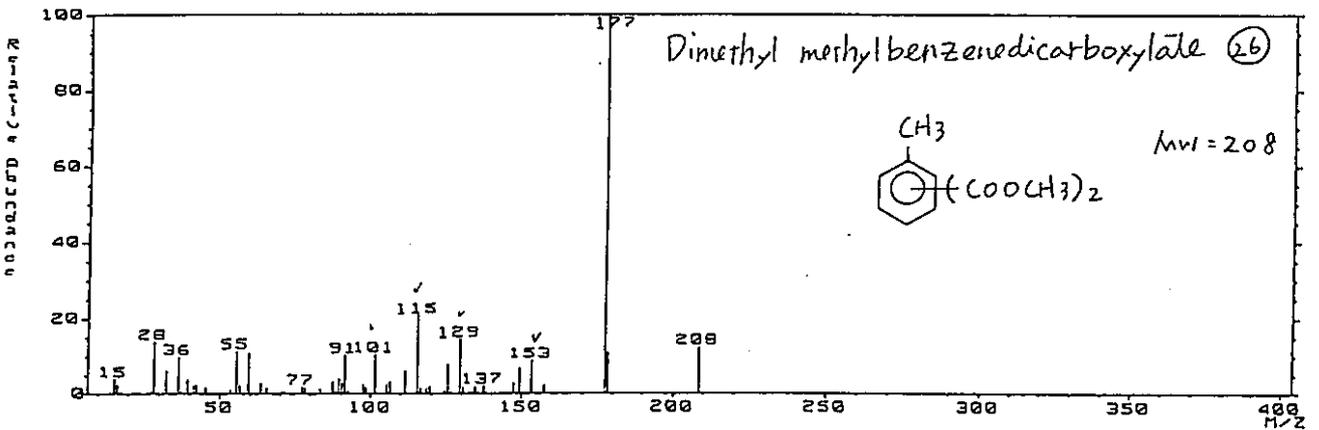
MASS SPECTRUM Data File: IEG90K:3 27-SEP-96 16:55
 Splitless OK-T401688
 GC 136.46 BP: m/z 203.0000 Int. 270.7521 LV 0.00
 (980) (980) (coef. 1.00)



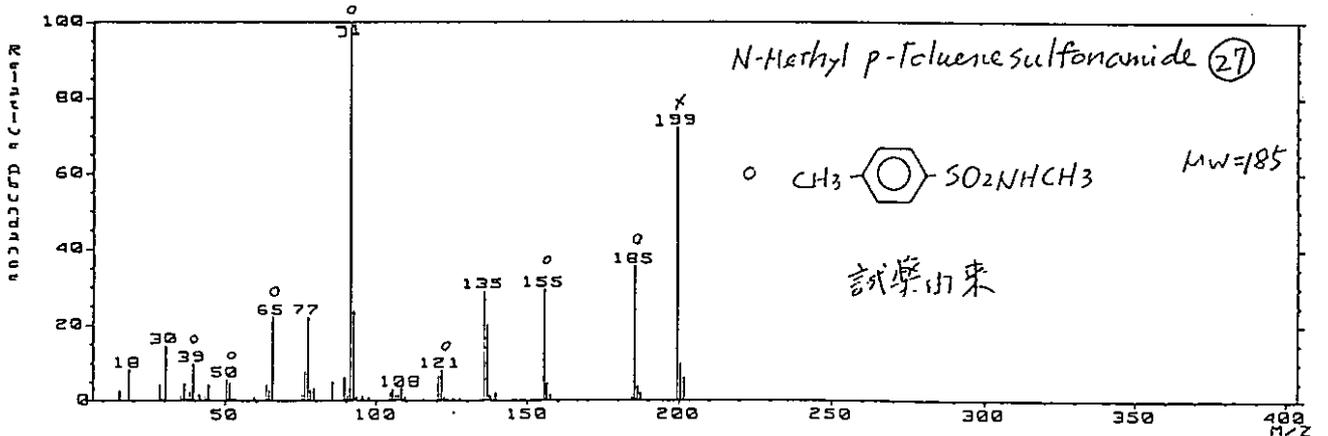
DATA FILE: I5090K13 27-SEP-96 16:55
 SPECTRUM Splitting: OK-T401688
 # (1033) - (1033) (coeff. 1.00) GC 144.20 BP: m/z 141.0000 Int. 14.7933 LV 0.00



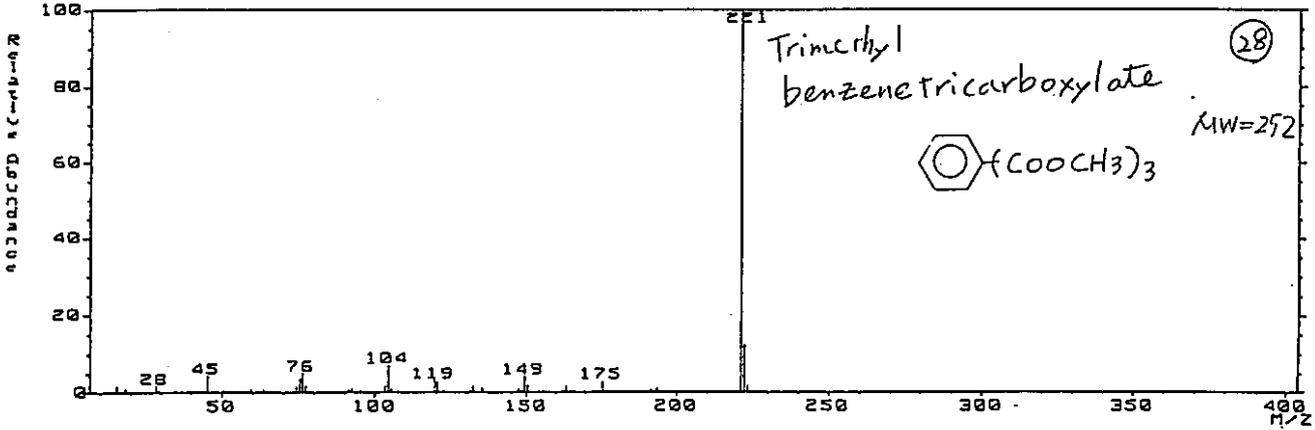
DATA FILE: I5090K13 27-SEP-96 16:55
 SPECTRUM Splitting: OK-T401688
 # (1033) - (1033) (coeff. 1.00) GC 144.20 BP: m/z 177.0000 Int. 24.6688 LV 0.00



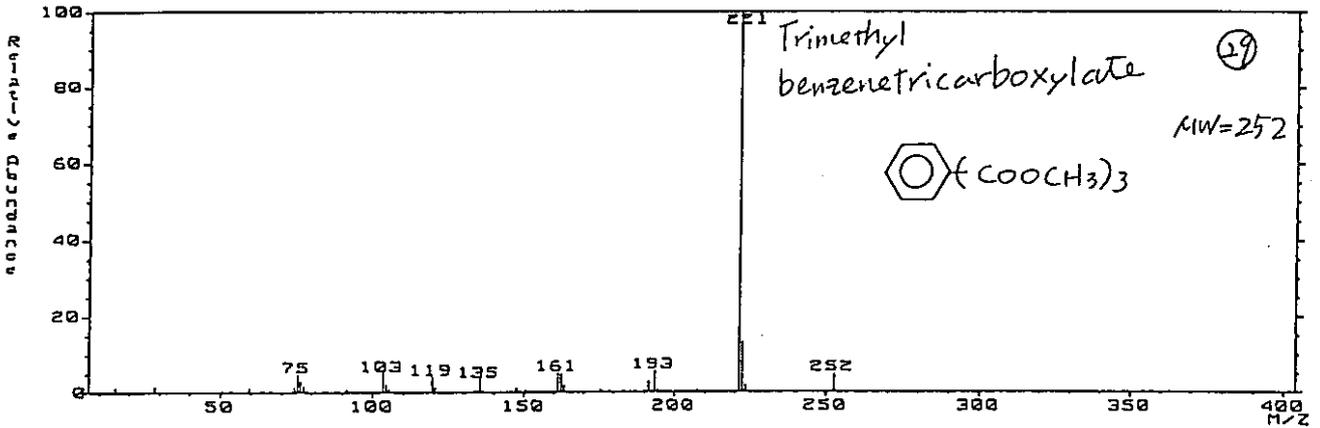
DATA FILE: I5090K13 27-SEP-96 16:55
 SPECTRUM Splitting: OK-T401688
 # (1127) - (1125) (coeff. 1.00) GC 157.80 BP: m/z 91.0000 Int. 27.3514 LV 0.00



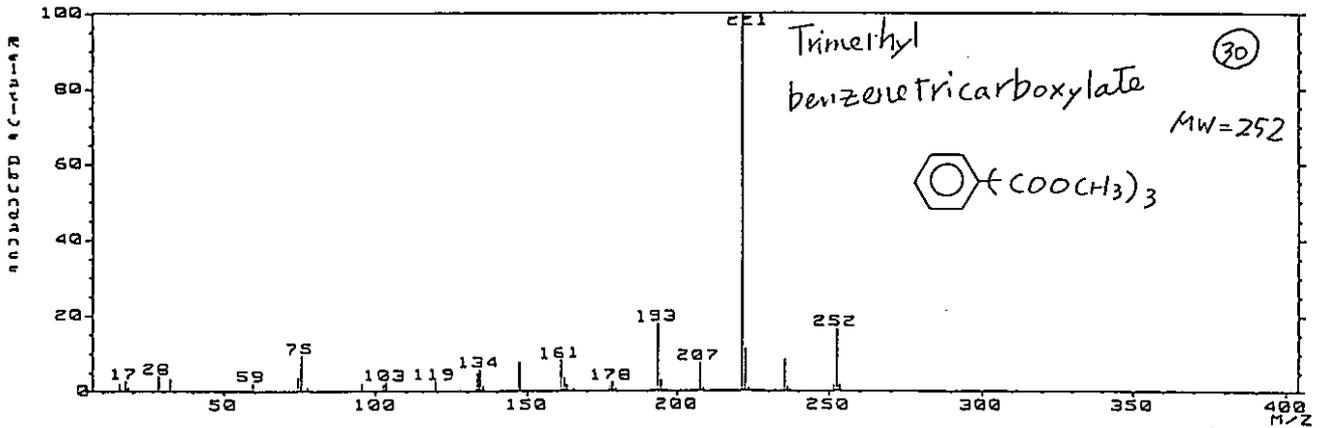
DATA FILE: IE090K:3 27-SEP-96 16:55
SPLIT: 1.00 OK-T401600
GC 176.50 BP: m/z 221.0000 Int. 227.8566 LV 0.00
(1253) (1247) (coeff. 1.00)



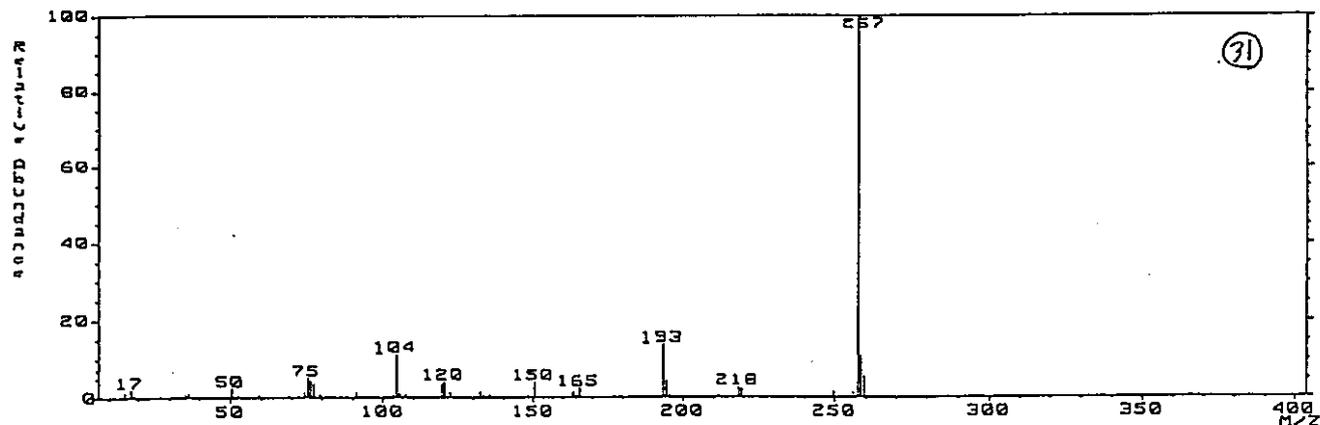
DATA FILE: IE090K:3 27-SEP-96 16:55
SPLIT: 1.00 OK-T401600
GC 176.50 BP: m/z 221.0000 Int. 393.5550 LV 0.00
(1270) (1265) (coeff. 1.00)



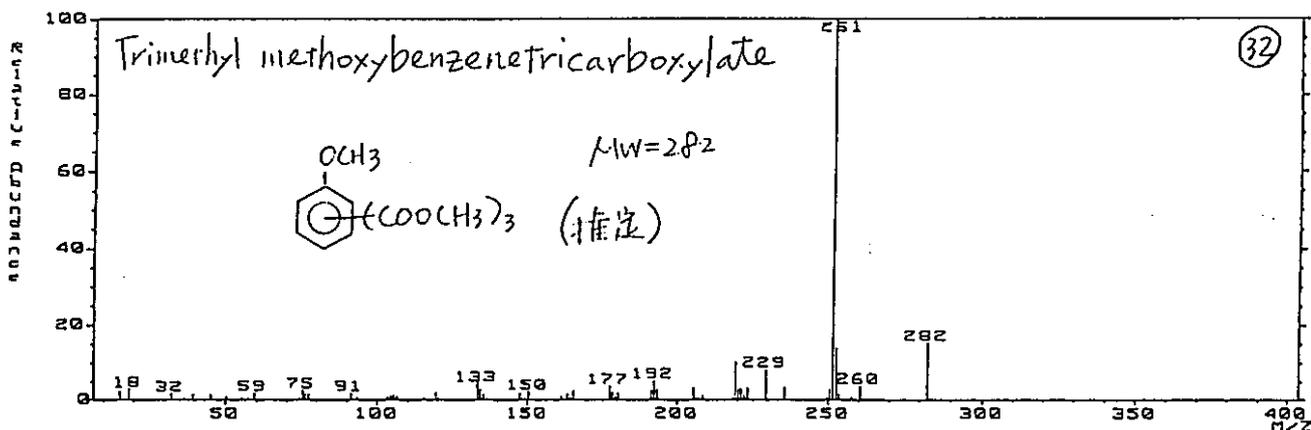
DATA FILE: IE090K:3 27-SEP-96 16:55
SPLIT: 1.00 OK-T401600
GC 176.50 BP: m/z 221.0000 Int. 47.5219 LV 0.00
(1325) (1311) (coeff. 1.00)



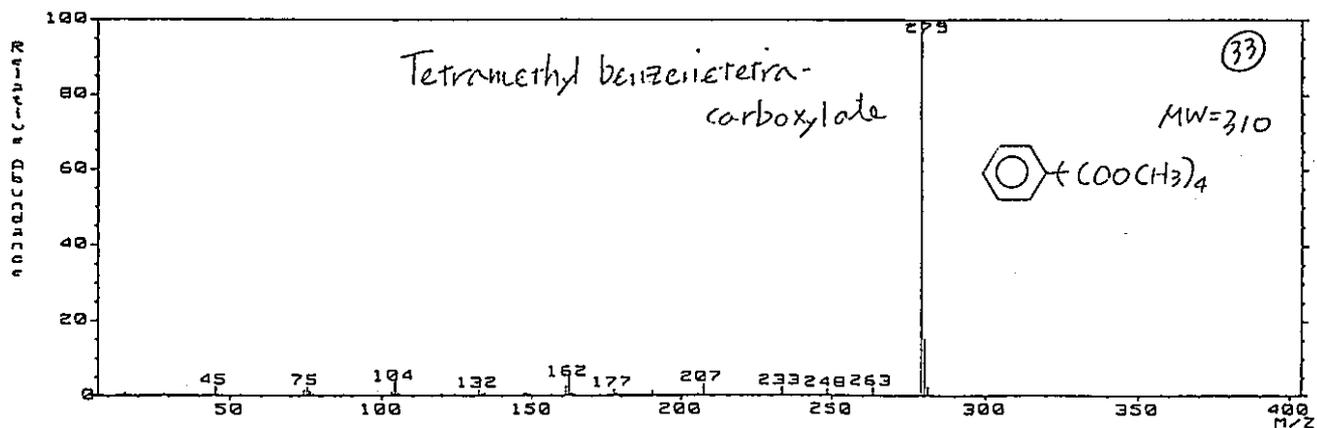
MASS SPECTRUM Data File: IE090K13 27-SEP-96 16:55
 Sample: 21-20, 21-ME Splitless OK-T401688
 GC 198.9c BP: m/z 257.0000 Int. 41.8029 LV 0.00
 Scan# (1403) - (1400) (coef: 1.00)



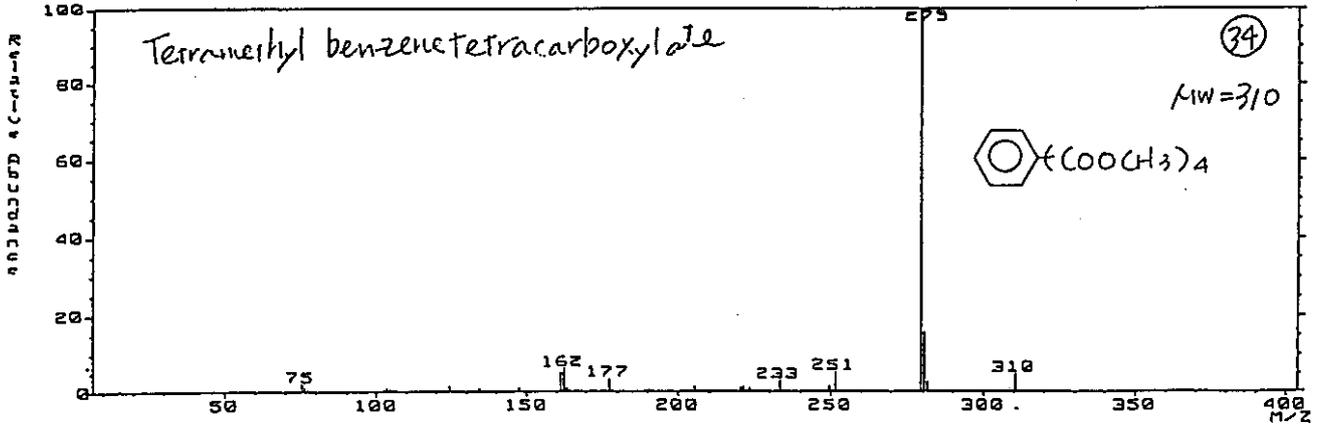
MASS SPECTRUM Data File: IE090K13 27-SEP-96 16:55
 Sample: 21-20, 21-ME Splitless OK-T401688
 GC 203.6c BP: m/z 251.0000 Int. 38.7603 LV 0.00
 Scan# (1434) - (1429) (coef: 1.00)



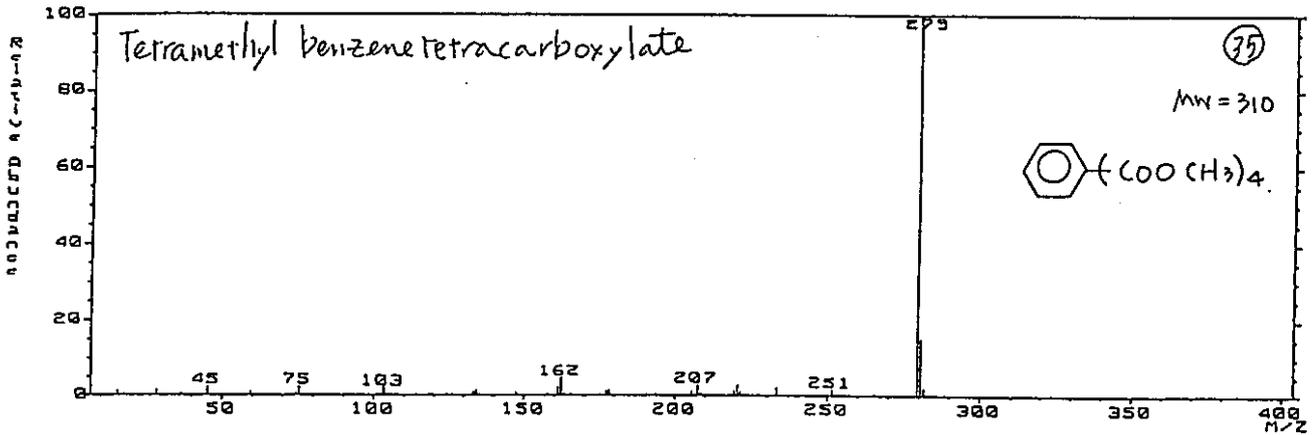
MASS SPECTRUM Data File: IE090K13 27-SEP-96 16:55
 Sample: 21-20, 21-ME Splitless OK-T401688
 GC 211.3c BP: m/z 279.0000 Int. 215.6739 LV 0.00
 Scan# (1484) - (1480) (coef: 1.00)



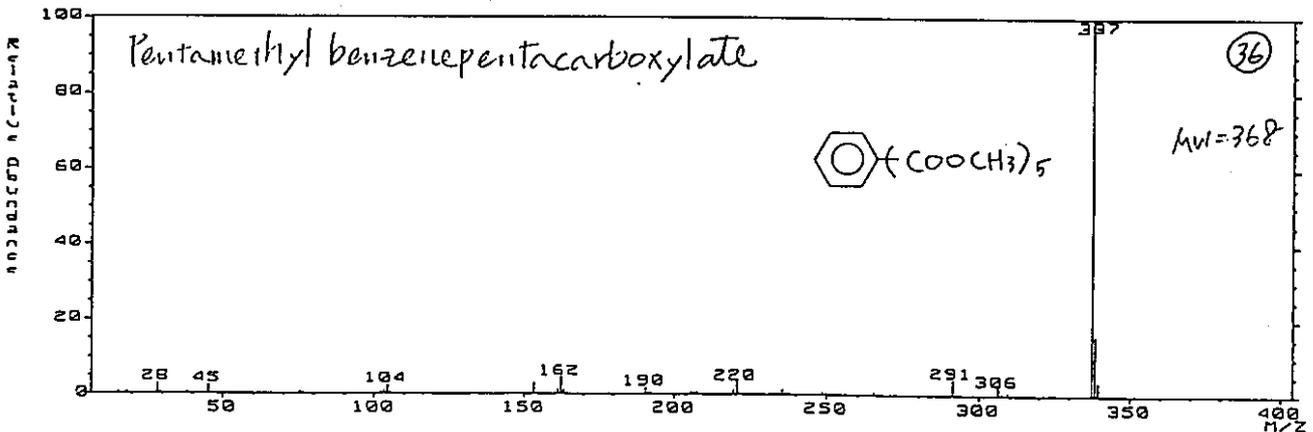
MASS SPECTRUM Data File: I0090K13 27-SEP-96 16:55
 Sample: 201-20, 21-ME Splitless OK-T401688
 Scan # (1504) - (1504) GC 218.40 BP: m/z 279.0000 Int: 255.8734 LV 0.00
 (1504) - (1504) (coeff: 1.00)



MASS SPECTRUM Data File: I0090K13 27-SEP-96 16:55
 Sample: 201-20, 21-ME Splitless OK-T401688
 Scan # (1530) - (1526) GC 218.40 BP: m/z 279.0000 Int: 173.7657 LV 0.00
 (1530) - (1526) (coeff: 1.00)



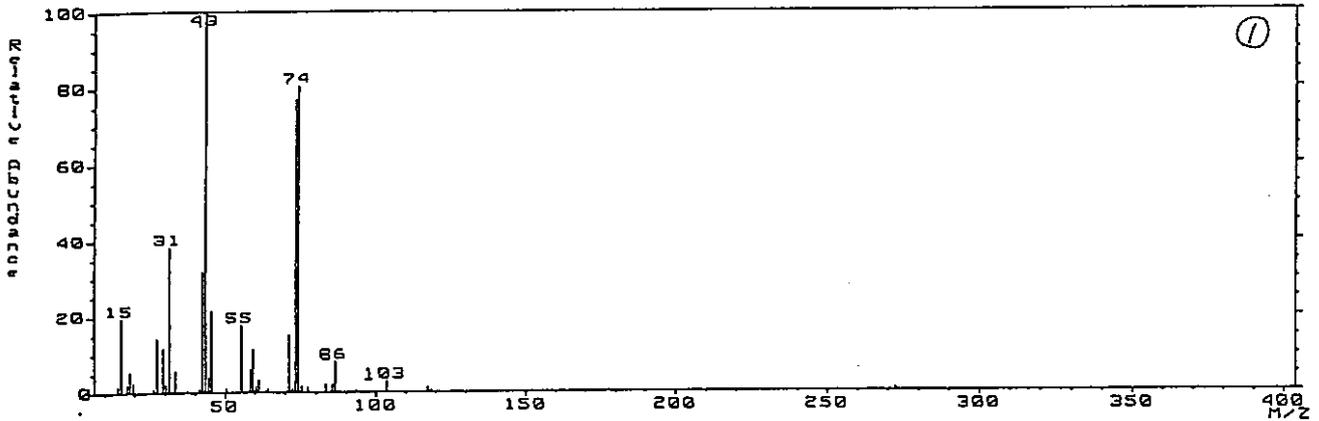
MASS SPECTRUM Data File: I0090K13 27-SEP-96 16:55
 Sample: 201-20, 21-ME Splitless OK-T401688
 Scan # (1686) - (1682) GC 242.50 BP: m/z 337.0000 Int: 102.6611 LV 0.00
 (1686) - (1682) (coeff: 1.00)



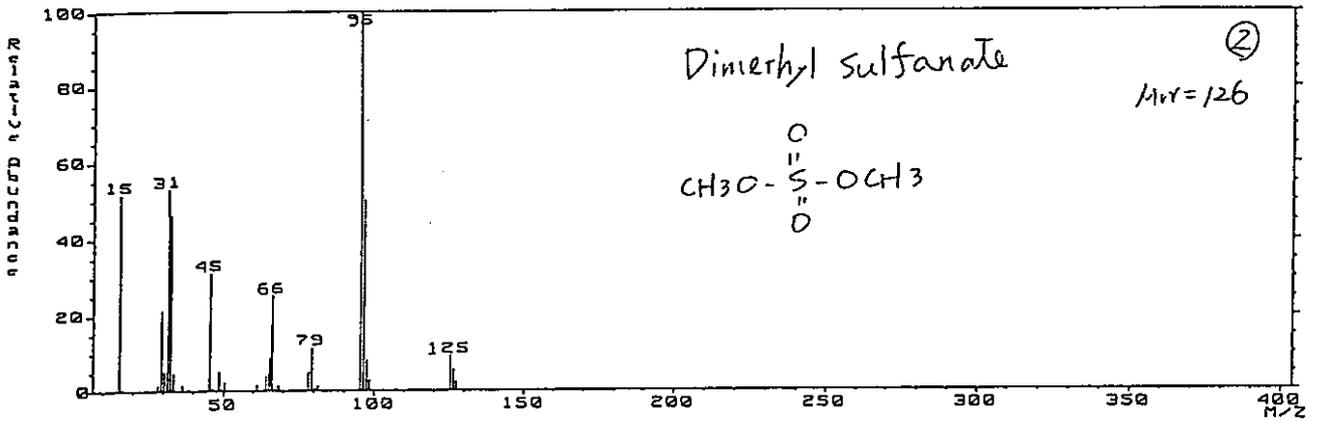
参考資料-3

AH/Ni 試験, 1095d 浸出液GC/MS マススペクトル 解析データ No.1~No.44

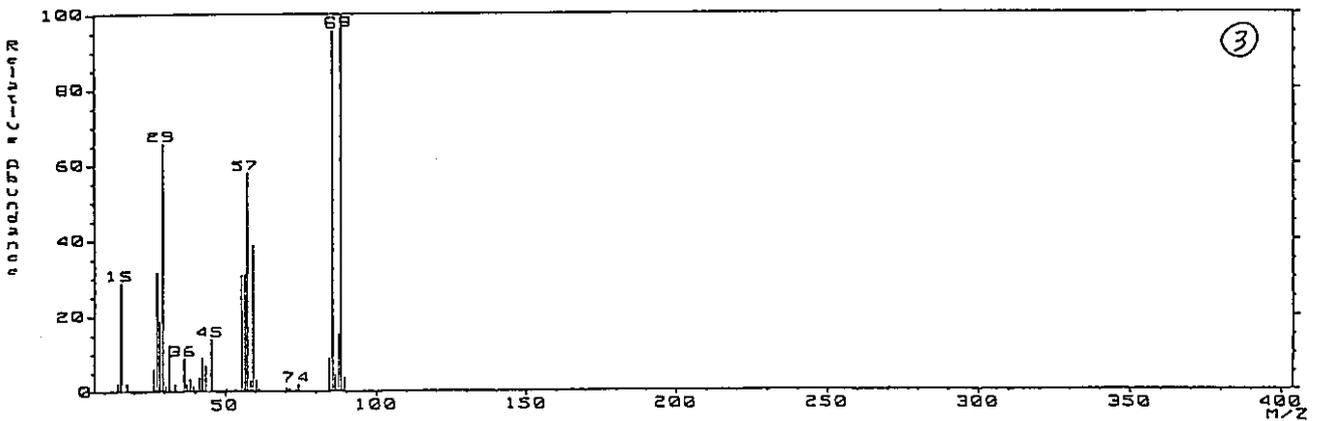
MASS SPECTRUM Date: File: IEF890K 27-SEP-96 17:45
 Split: 19-ME Split: OK-T401688
 Scan# (242) - (337) GC 43.76 BP: m/z 43.0000 Int. 26.7716 LV 0.00
 (coef. 1.00)



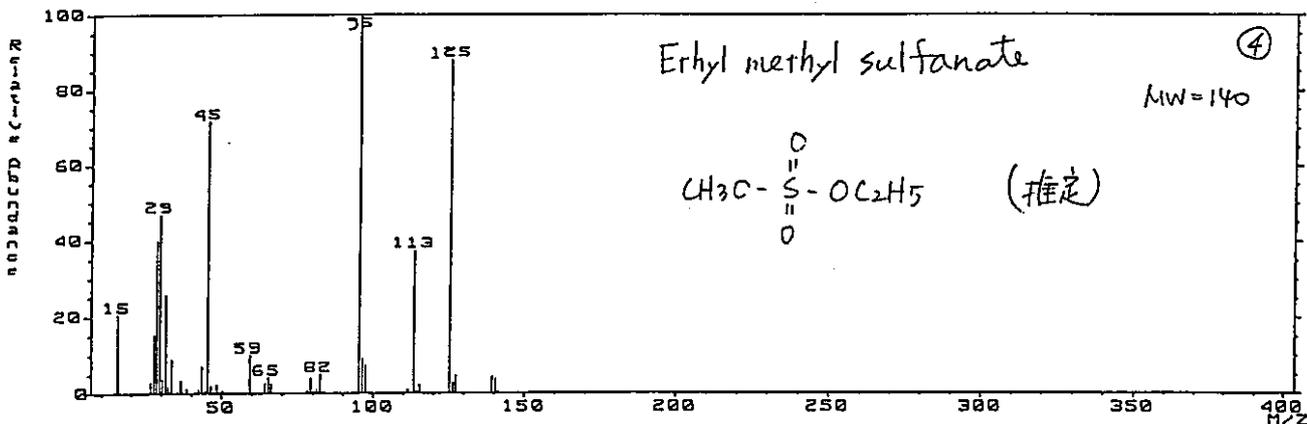
MASS SPECTRUM Date: File: IEF890K 27-SEP-96 17:45
 Split: 19-ME Split: OK-T401688
 Scan# (246) - (260) GC 38.66 BP: m/z 95.0000 Int. 1527.5160 LV 0.00
 (coef. 1.00)



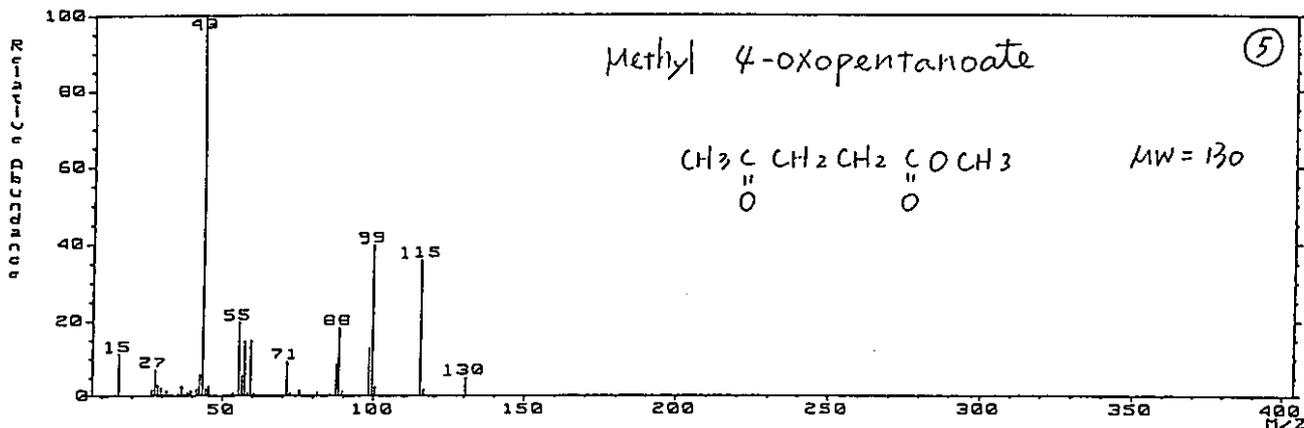
MASS SPECTRUM Date: File: IEF890K 27-SEP-96 17:45
 Split: 19-ME Split: OK-T401688
 Scan# (312) - (308) GC 43.76 BP: m/z 88.0000 Int. 29.9316 LV 0.00
 (coef. 1.00)



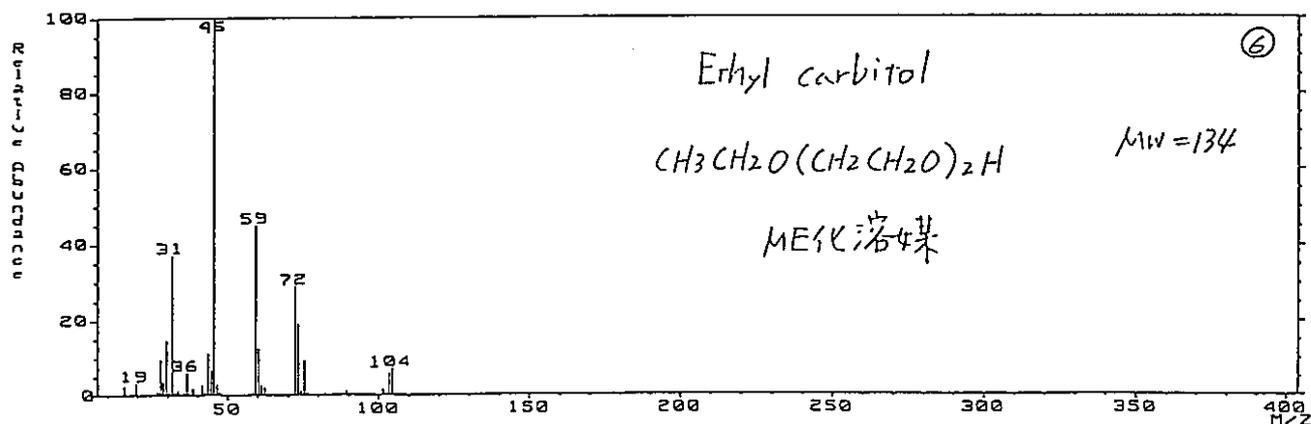
MS SPECTRUM Data File: IE090K 27-SEP-96 17:45
 Sample: 44H/NI-19-ME Split: OK-T401688
 Scan # (445) EI (335) GC 55.10 BP: m/z 95.0000 Int. 467.0658 LV 0.00
 (coeff. 1.00)



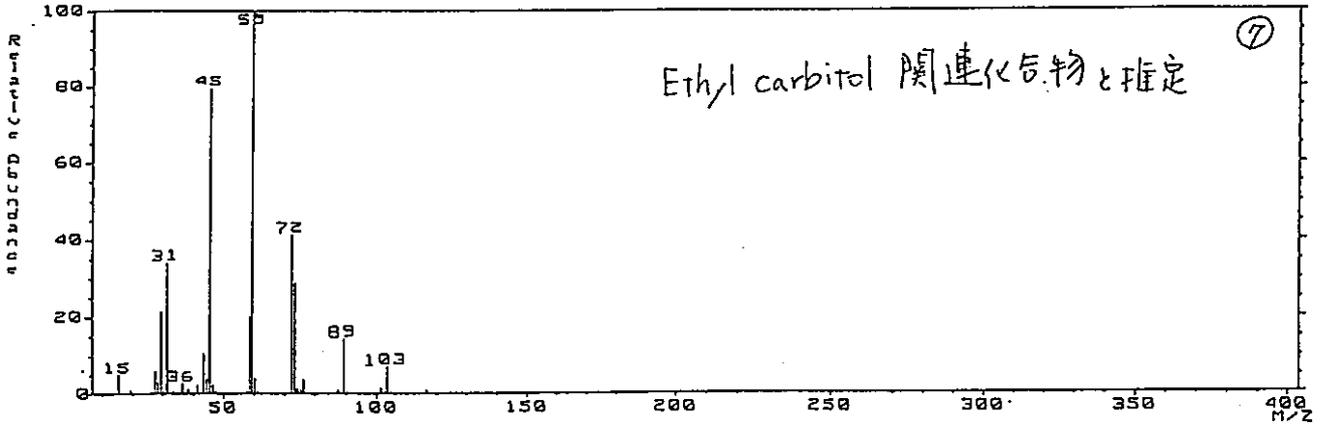
MS SPECTRUM Data File: IE090K 27-SEP-96 17:45
 Sample: 49H/NI-19-ME Split: OK-T401688
 Scan # (400) EI (395) GC 55.10 BP: m/z 43.0000 Int. 581.5939 LV 0.00
 (coeff. 1.00)



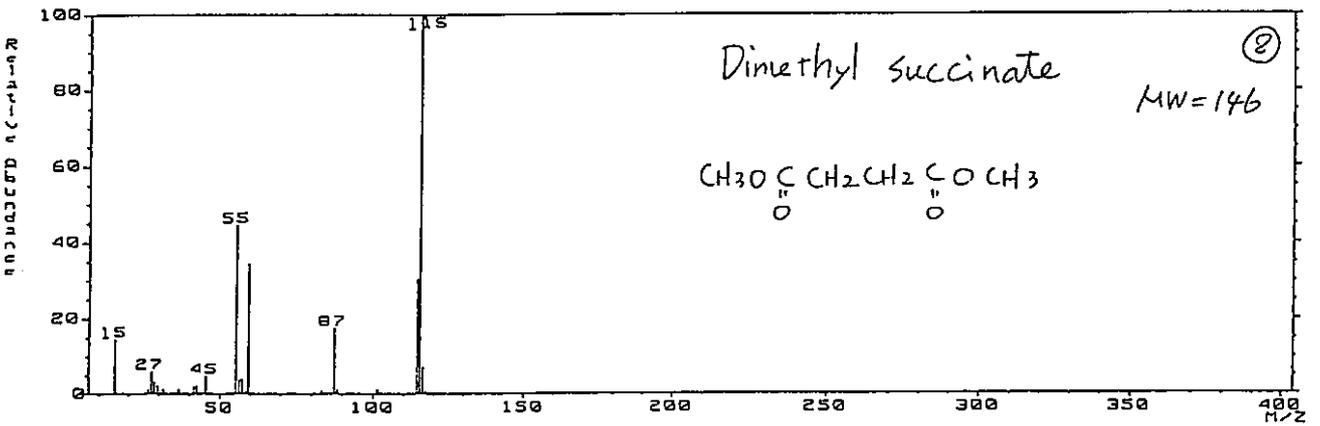
MS SPECTRUM Data File: IE090K 27-SEP-96 17:45
 Sample: 02H/NI-19-ME Split: OK-T401688
 Scan # (422) EI (415) GC 55.10 BP: m/z 43.0000 Int. 1070.5940 LV 0.00
 (coeff. 1.00)



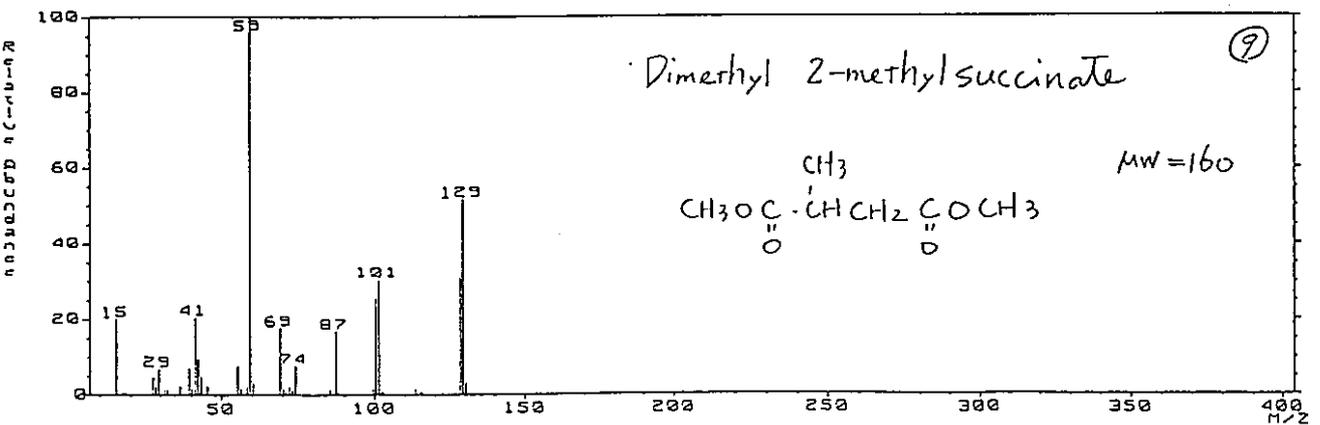
DATA 555 SPECTRUM Data File: IE090K 27-SEP-96 17:45
 Sample: 19-ME Splitless: OK-T401698
 Scan# (437) EI (441) GC 61.86 BP: m/z 59.0000 Int. 443.7718 LV 0.00
 [coeff. 1.00]



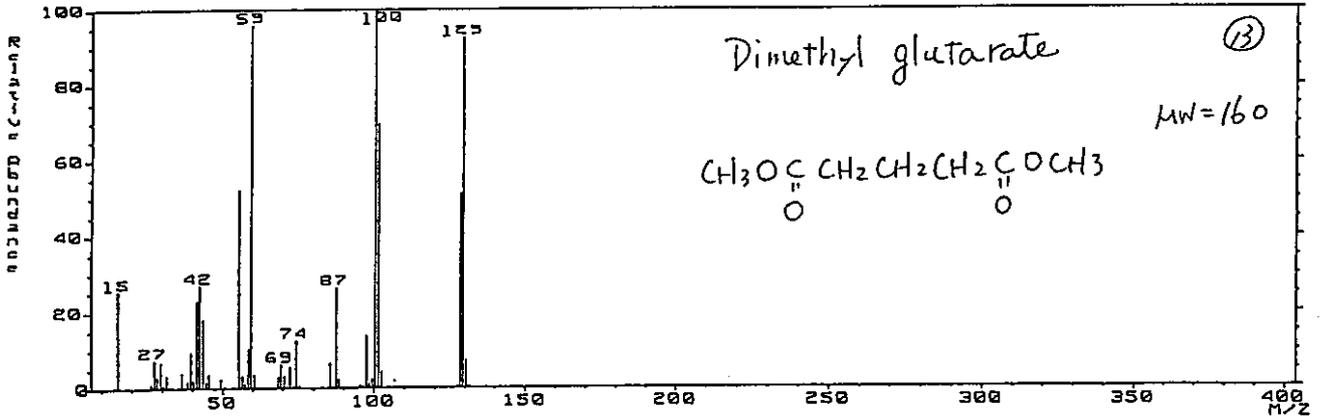
DATA 556 SPECTRUM Data File: IE090K 27-SEP-96 17:45
 Sample: 19-ME Splitless: OK-T401698
 Scan# (434) EI (449) GC 69.46 BP: m/z 115.0000 Int. 1209.0240 LV 0.00
 [coeff. 1.00]



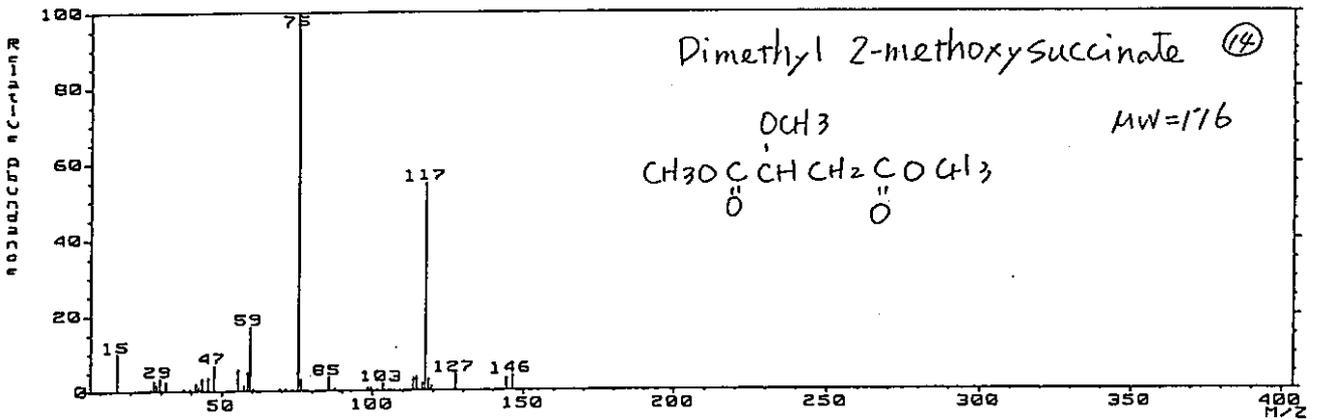
DATA 558 SPECTRUM Data File: IE090K 27-SEP-96 17:45
 Sample: 19-ME Splitless: OK-T401698
 Scan# (492) EI (488) GC 68.76 BP: m/z 59.0000 Int. 180.0173 LV 0.00
 [coeff. 1.00]



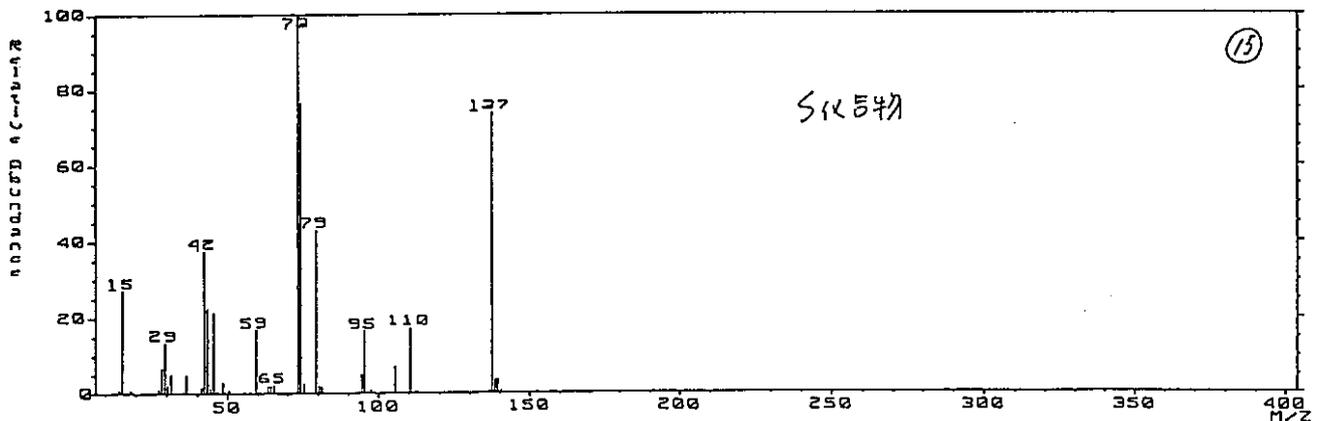
MASS SPECTRUM Data File: IE090K 27-SEP-96 17:45
 SPLIT: 100% (Pos.) Splitless OK-T401688
 SPLIT: 59.98 GC 81.76 BP: m/z 100.0000 Int. 239.4533 LV 0.00
 Scan# (572) - EI (568) [coeff. 1.00]



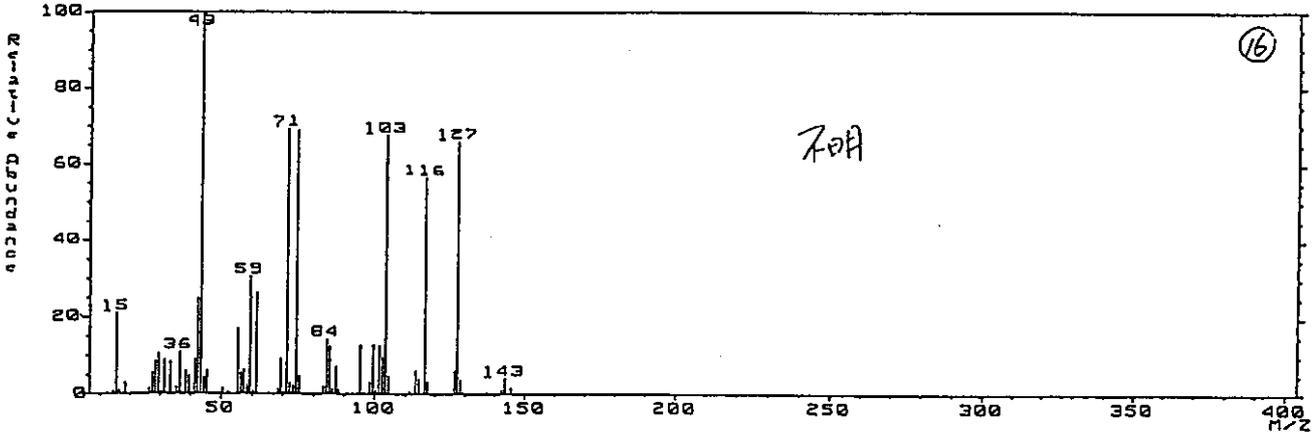
MASS SPECTRUM Data File: IE090K 27-SEP-96 17:45
 SPLIT: 100% (Pos.) Splitless OK-T401688
 SPLIT: 81.76 GC 81.76 BP: m/z 75.0000 Int. 87.2558 LV 0.00
 Scan# (585) - EI (581) [coeff. 1.00]



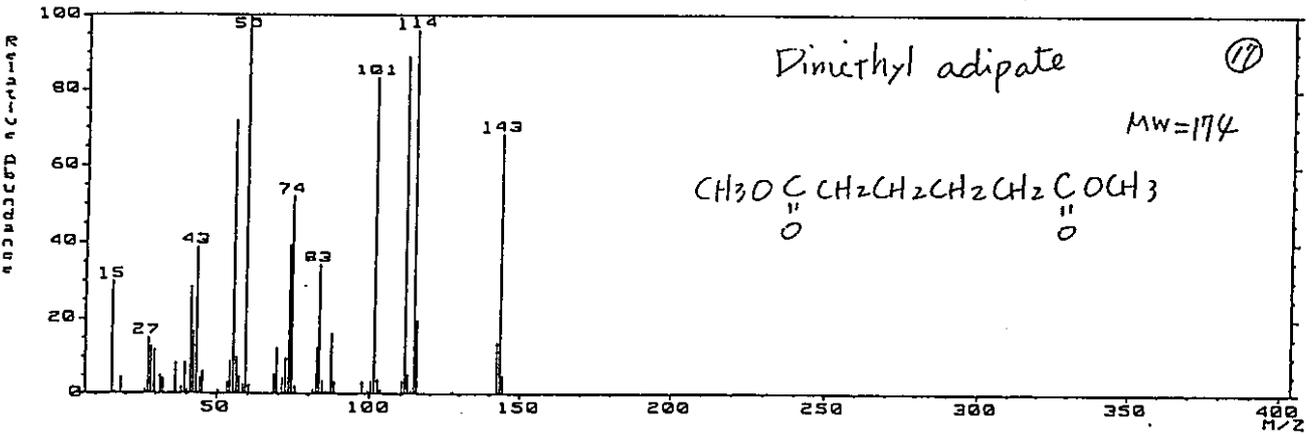
MASS SPECTRUM Data File: IE090K 27-SEP-96 17:45
 SPLIT: 100% (Pos.) Splitless OK-T401688
 SPLIT: 85.76 GC 85.76 BP: m/z 73.0000 Int. 136.1573 LV 0.00
 Scan# (614) - EI (607) [coeff. 1.00]



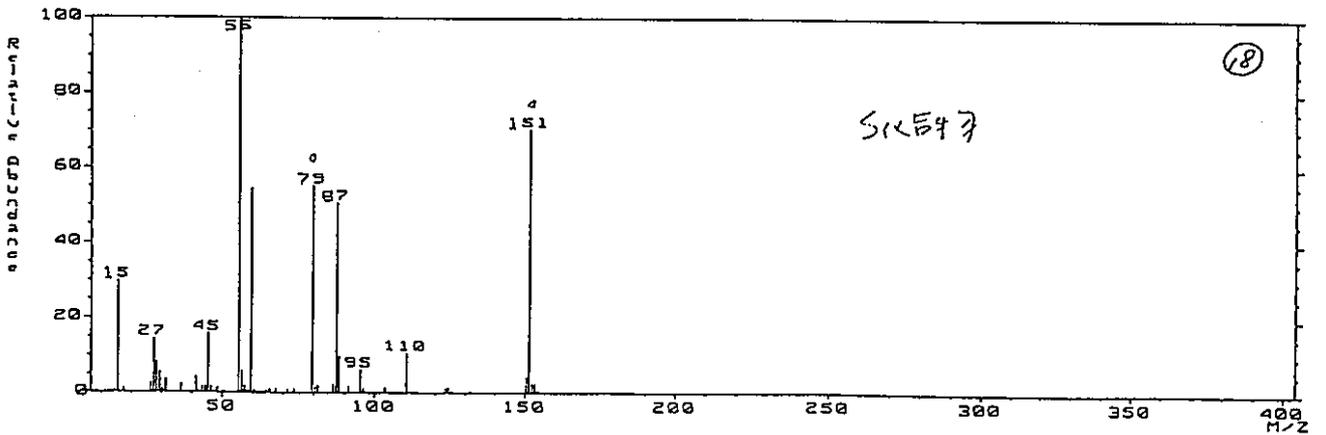
MASS SPECTRUM Data File: IE090K 27-SEP-96 17:45
 #1: 31-DH/N1-19-ME Splitless OK-T401688
 #2: (693) EI (749) GC 105.1 BP: m/z 43.0000 Int. 56.7307 LV 0.00
 (coeff. 1.00)



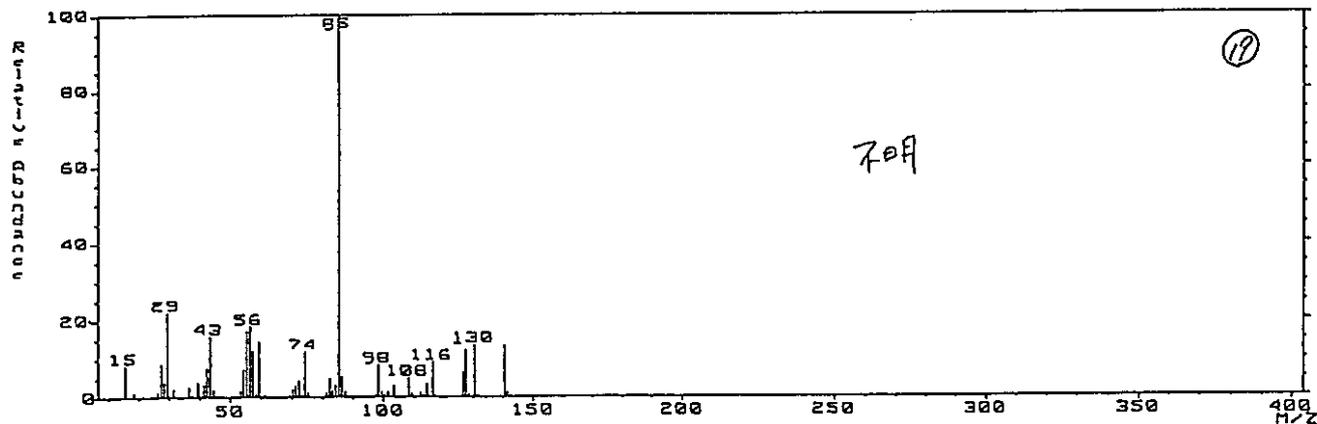
MASS SPECTRUM Data File: IE090K 27-SEP-96 17:45
 #1: 31-DH/N1-19-ME Splitless OK-T401688
 #2: (693) EI (749) GC 105.1 BP: m/z 59.0000 Int. 36.9568 LV 0.00
 (coeff. 1.00)



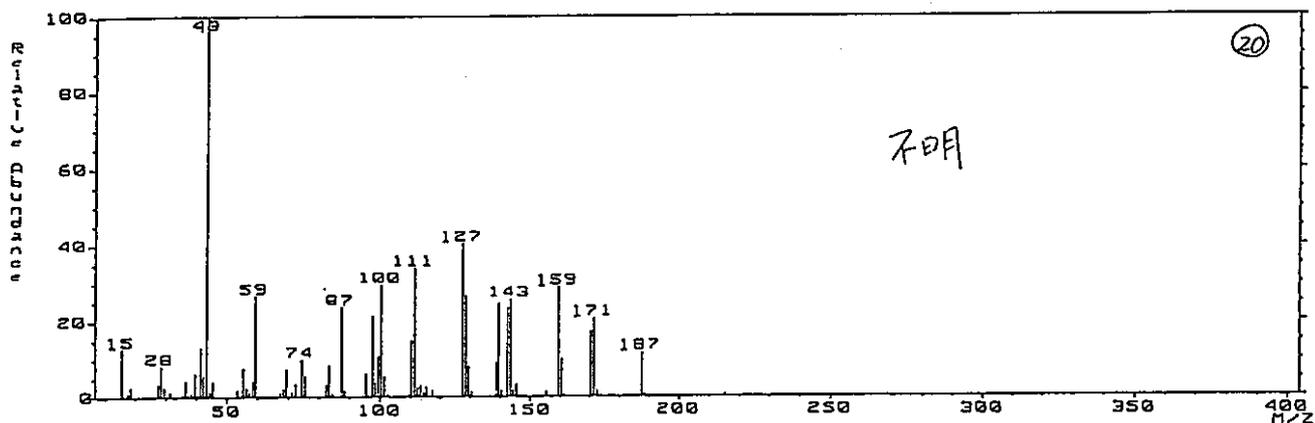
MASS SPECTRUM Data File: IE090K 27-SEP-96 17:45
 #1: 31-DH/N1-19-ME Splitless OK-T401688
 #2: (753) EI (749) GC 105.1 BP: m/z 55.0000 Int. 45.5124 LV 0.00
 (coeff. 1.00)



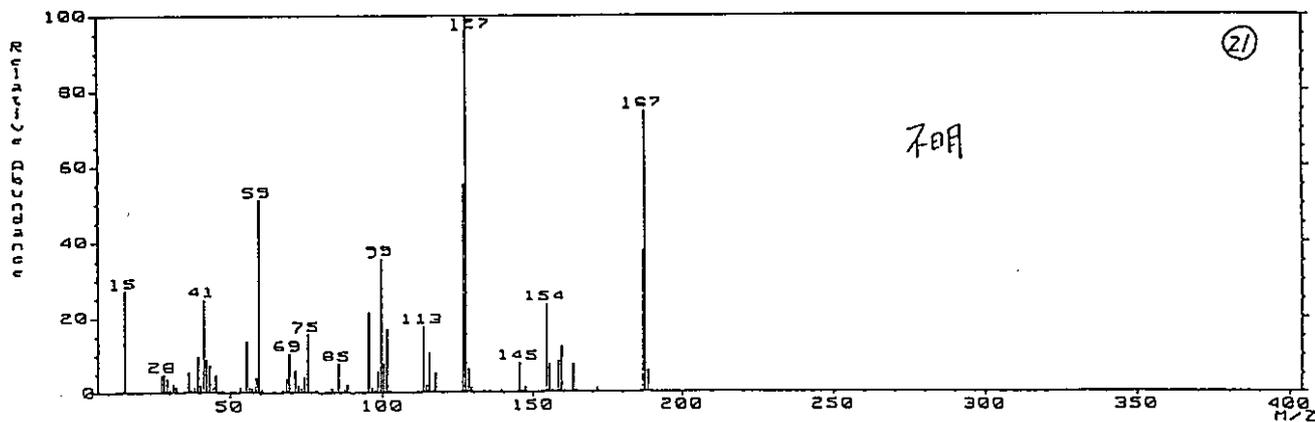
MASS SPECTRUM Data File: IE090K 27-SEP-96 17:45
 Sample: AH/N1-19-ME Split: OK-T401688
 #1 (798) EI (799) GC 111.46 BP: m/z 85.0000 Int. 95.8903 LV 0.00
 (coeff. 1.00)



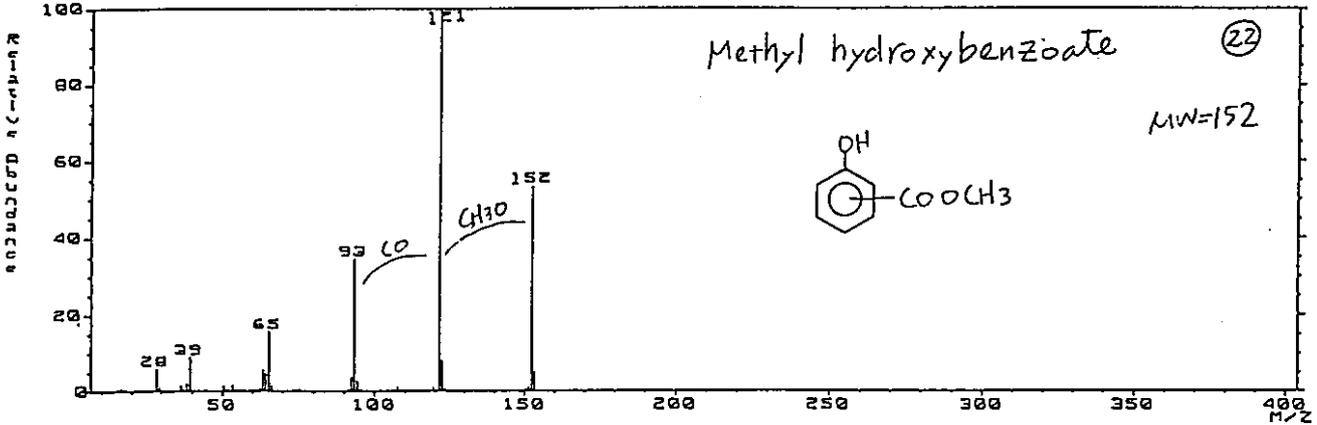
MASS SPECTRUM Data File: IE090K 27-SEP-96 17:45
 Sample: AH/N1-19-ME Split: OK-T401688
 #2 (801) EI (802) GC 116.06 BP: m/z 43.0000 Int. 42.2272 LV 0.00
 (coeff. 1.00)



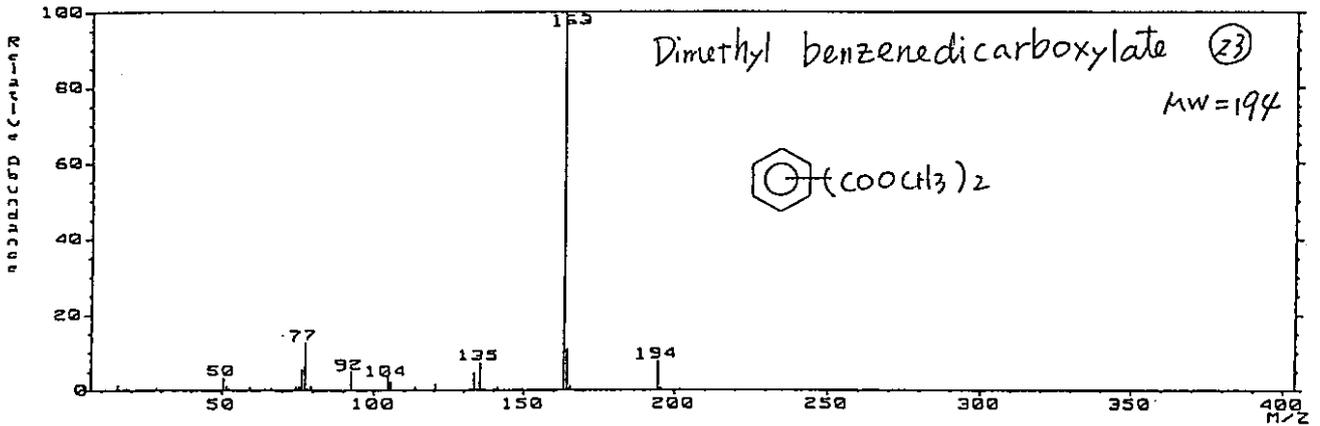
MASS SPECTRUM Data File: IE090K 27-SEP-96 17:45
 Sample: AH/N1-19-ME Split: OK-T401688
 #3 (878) EI (874) GC 122.66 BP: m/z 127.0000 Int. 141.5574 LV 0.00
 (coeff. 1.00)



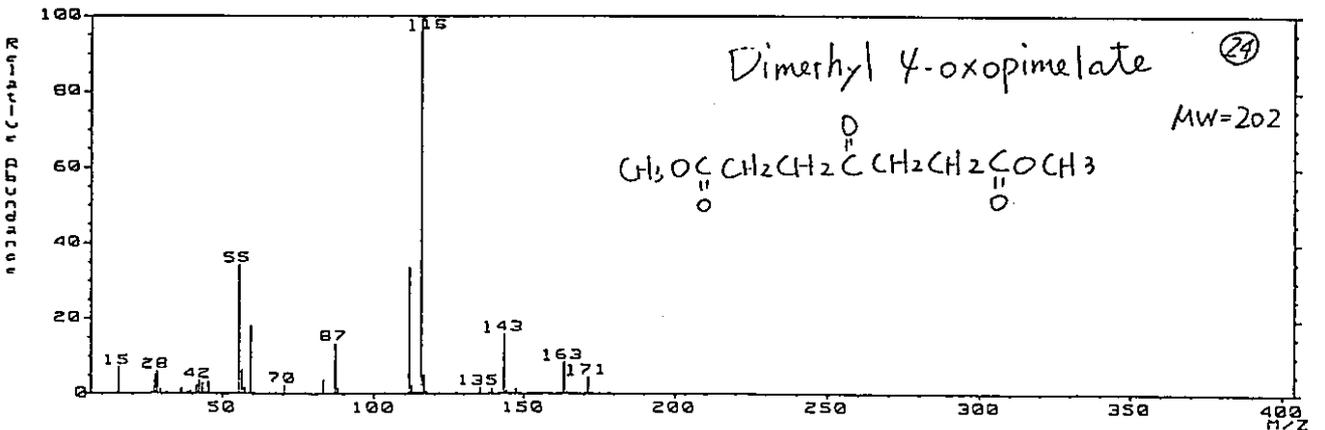
DATA FILE: IE090K 27-SEP-96 17:45
 SPECTRUM Data File: IE090K
 (886) (889) (coeff. 1.00) BP: m/z 121.0000 Int. 58.5831 LV 0.00



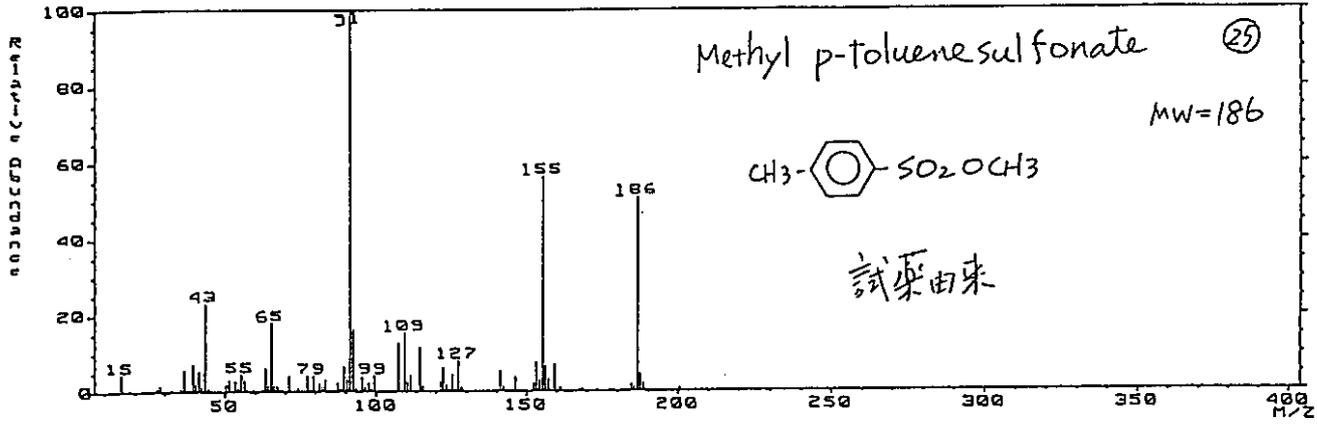
DATA FILE: IE090K 27-SEP-96 17:45
 SPECTRUM Data File: IE090K
 (900) (917) (coeff. 1.00) BP: m/z 163.0000 Int. 318.1110 LV 0.00



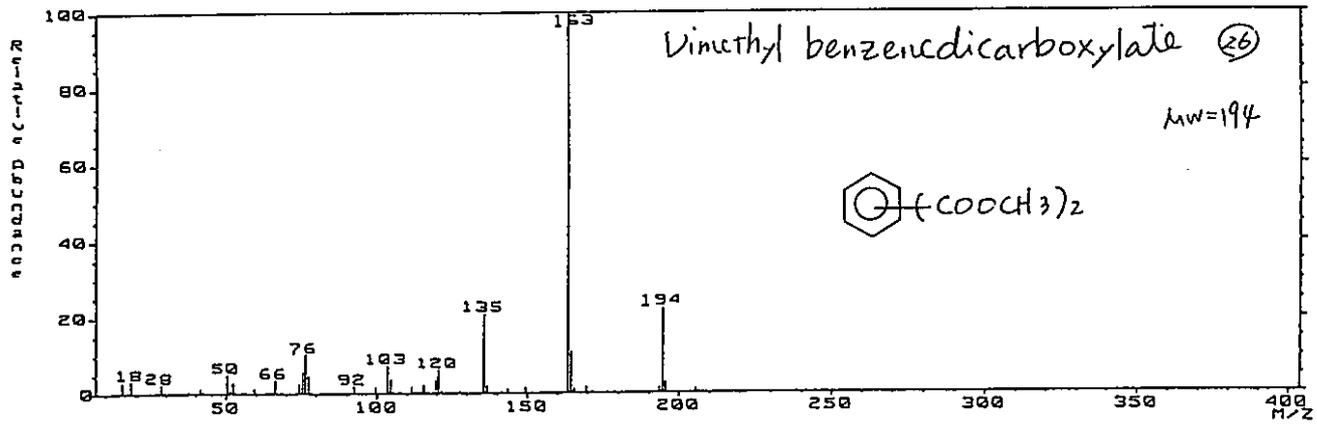
DATA FILE: IE090K 27-SEP-96 17:45
 SPECTRUM Data File: IE090K
 (934) (937) (coeff. 1.00) BP: m/z 115.0000 Int. 239.8043 LV 0.00



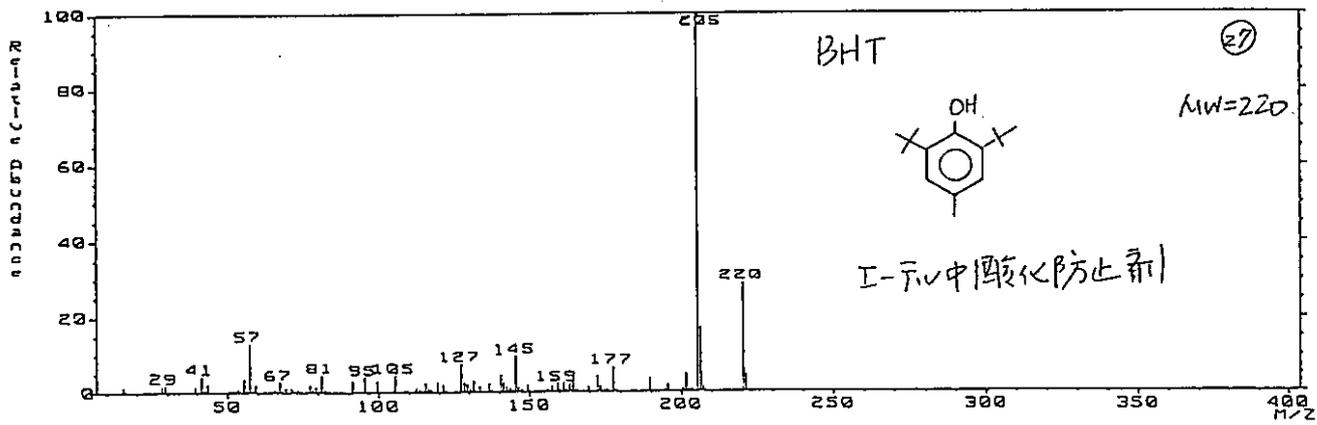
DATA SPECTRUM Data File: I0990K 27-SEP-96 17:45
Splitless OK-T401688
GC 133.86 BP: m/z 91.0000 Int. 39.3814 Lv 0.00
(953) (955) (coef. 1.00)



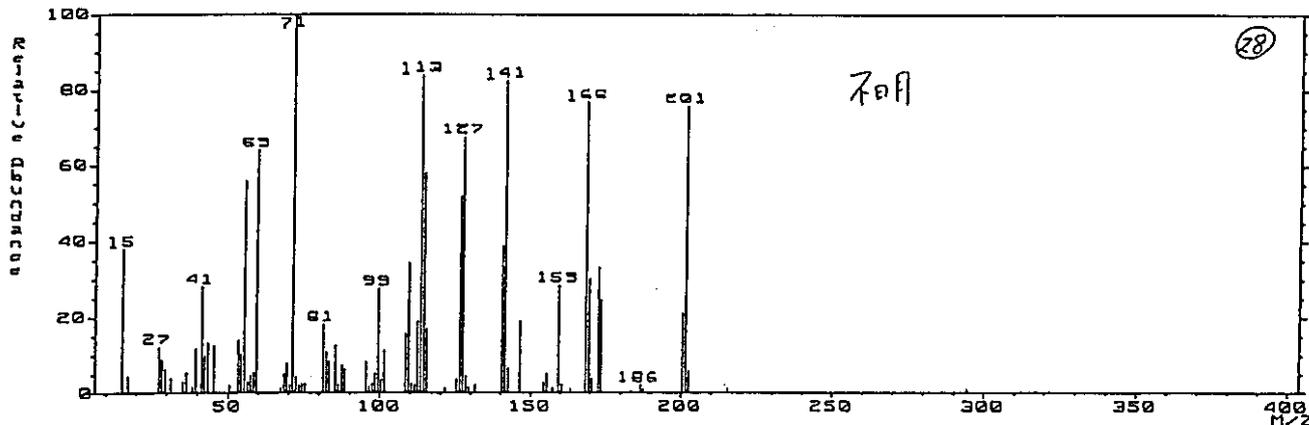
DATA SPECTRUM Data File: I0990K 27-SEP-96 17:45
Splitless OK-T401688
GC 136.86 BP: m/z 163.0000 Int. 76.4024 Lv 0.00
(978) (975) (coef. 1.00)



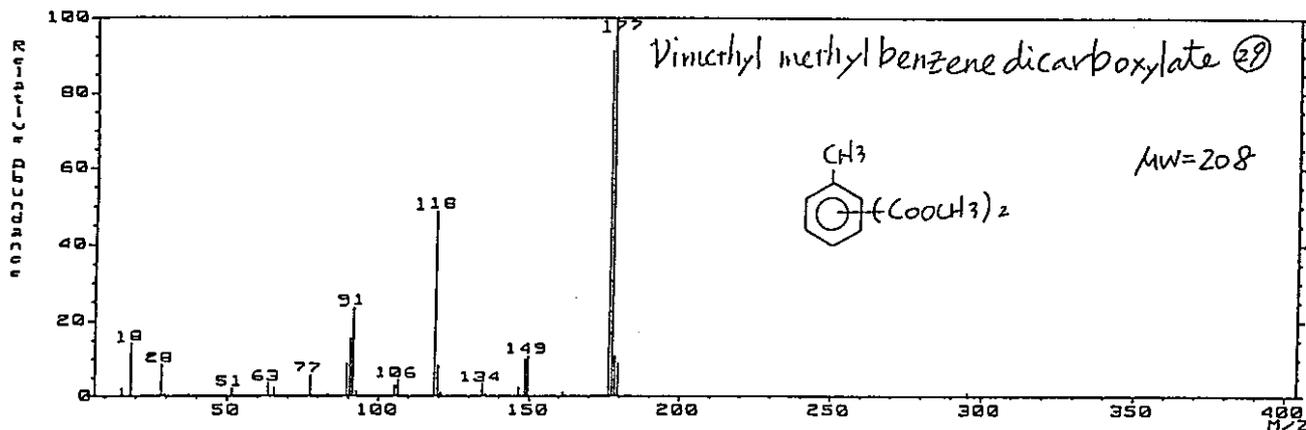
DATA SPECTRUM Data File: I0990K 27-SEP-96 17:45
Splitless OK-T401688
GC 136.86 BP: m/z 220.0000 Int. 225.0245 Lv 0.00
(980) (985) (coef. 1.00)



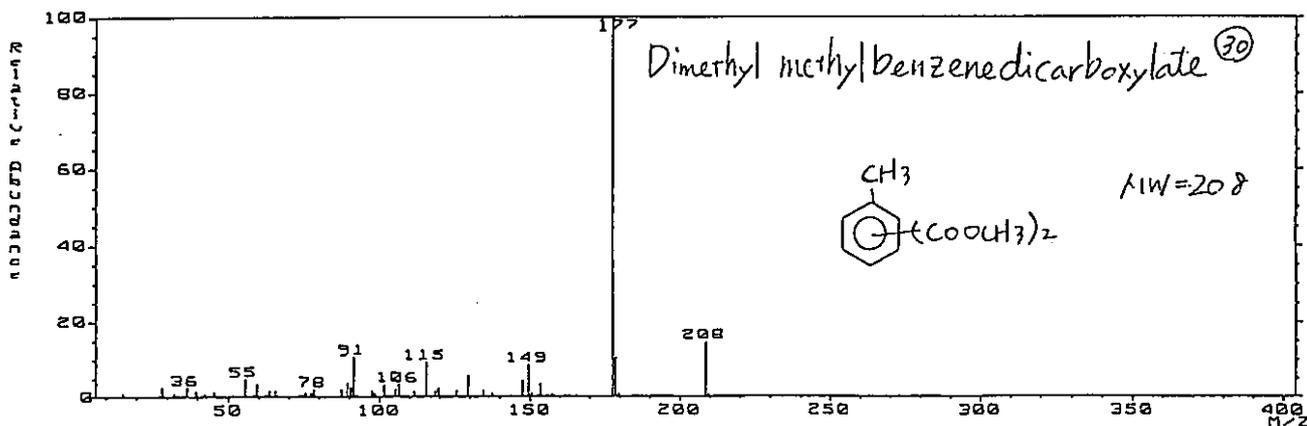
MASS SPECTRUM Data File: IE090K 27-SEP-96 17:45
 Splitless OK-T401688
 GC 138.18 BP: m/z 71.0000 Int. 14.1228 LV 0.00
 (589) - (586) [coeff. 1.00]



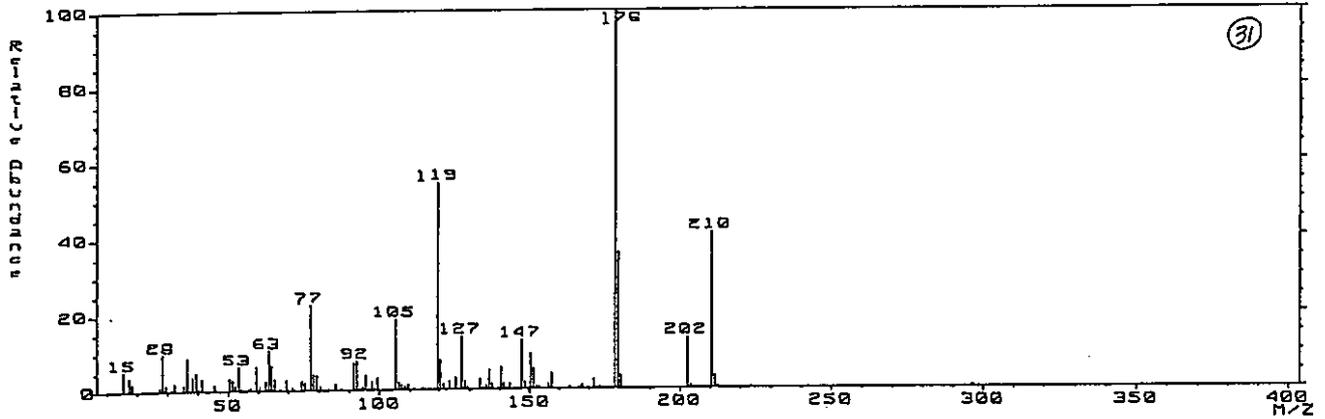
MASS SPECTRUM Data File: IE090K 27-SEP-96 17:45
 Splitless OK-T401688
 GC 139.72 BP: m/z 177.0000 Int. 14.4637 LV 0.00
 (1001) - (1004) [coeff. 1.00]



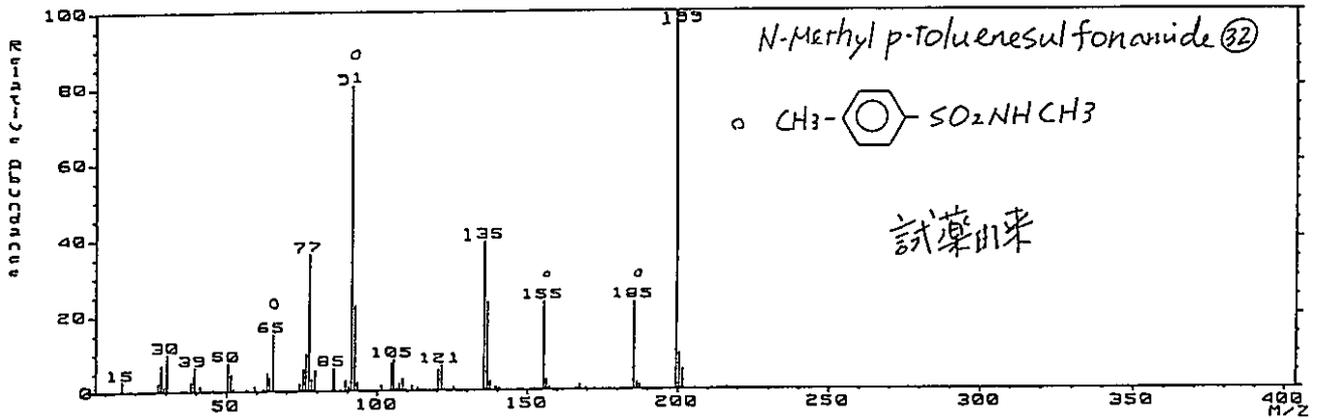
MASS SPECTRUM Data File: IE090K 27-SEP-96 17:45
 Splitless OK-T401688
 GC 144.22 BP: m/z 177.0000 Int. 85.6445 LV 0.00
 (1033) - (1029) [coeff. 1.00]



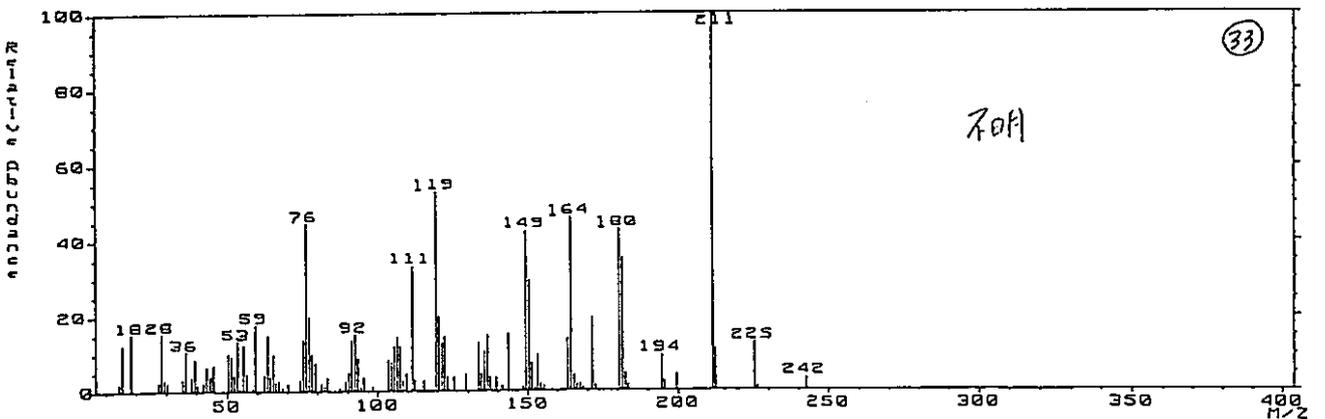
SPECTRUM Data File: IE090K 27-SEP-96 17:45
 Splitless: OK-T401688
 GC: 150.7°C BP: m/z 178.0000 Int: 30.9861 LV 0.00
 (1079) - (1078) (coeff: 1.00)



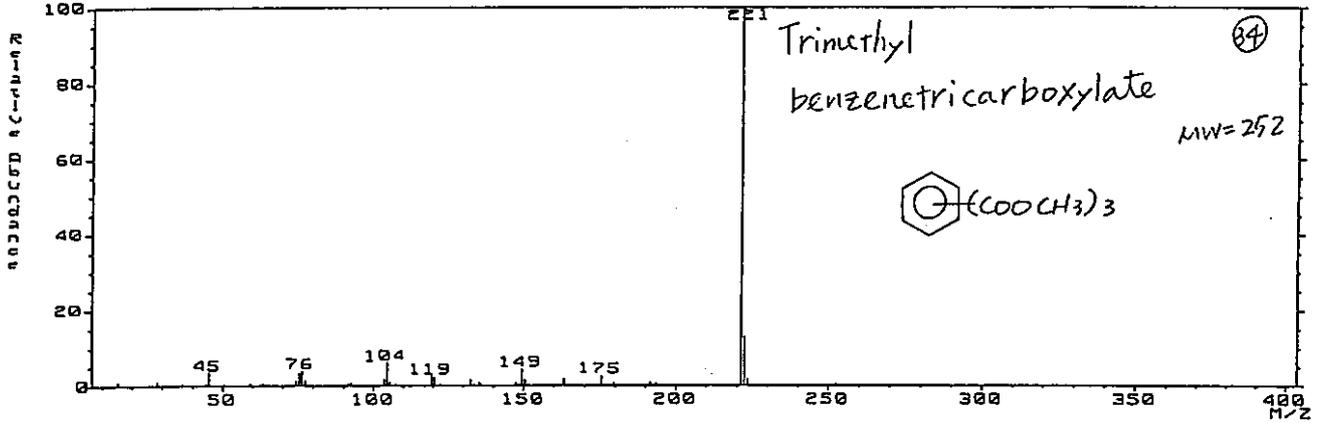
SPECTRUM Data File: IE090K 27-SEP-96 17:45
 Splitless: OK-T401688
 GC: 150.0°C BP: m/z 199.0000 Int: 35.4004 LV 0.00
 (1128) - (1125) (coeff: 1.00)



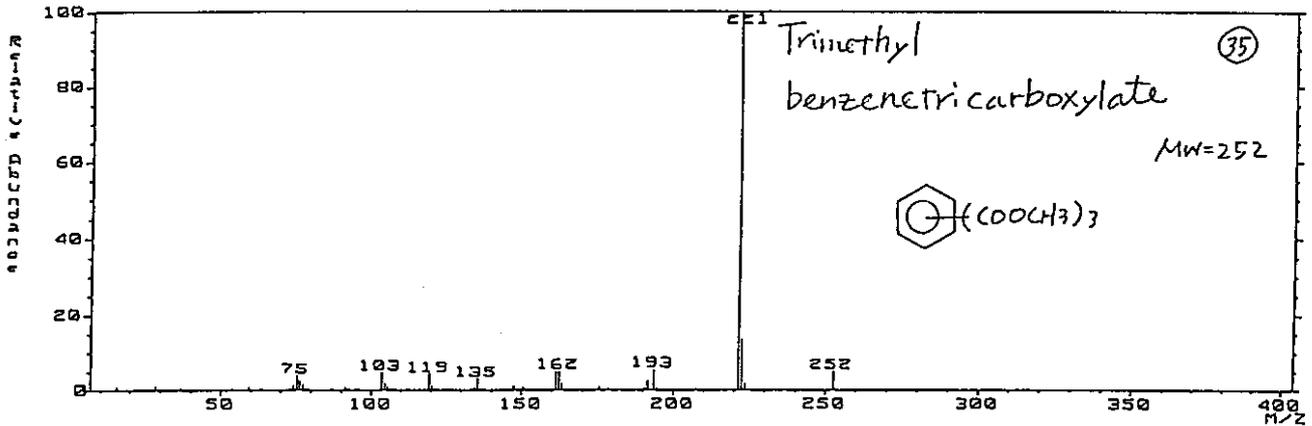
SPECTRUM Data File: IE090K 27-SEP-96 17:45
 Splitless: OK-T401688
 GC: 161.2°C BP: m/z 211.0000 Int: 16.6518 LV 0.00
 (1150) - (1146) (coeff: 1.00)



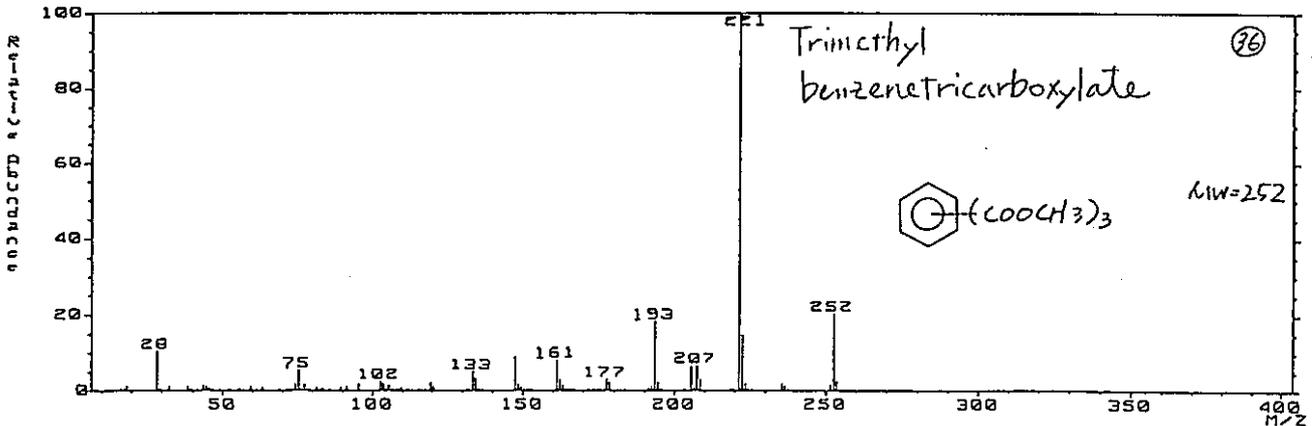
DATA SPECTRUM Data File: IE090K 27-SEP-96 17:45
SPLIT: 0.21, 0.21, 19-ME Splitless OK-T401688
RT: 12.02 (1253) EI (PME) GC 176.6c BP: m/z 221.0000 Int. 402.8217 LV 0.00
Scan# (1253) (1253) [coeff. 1.00]



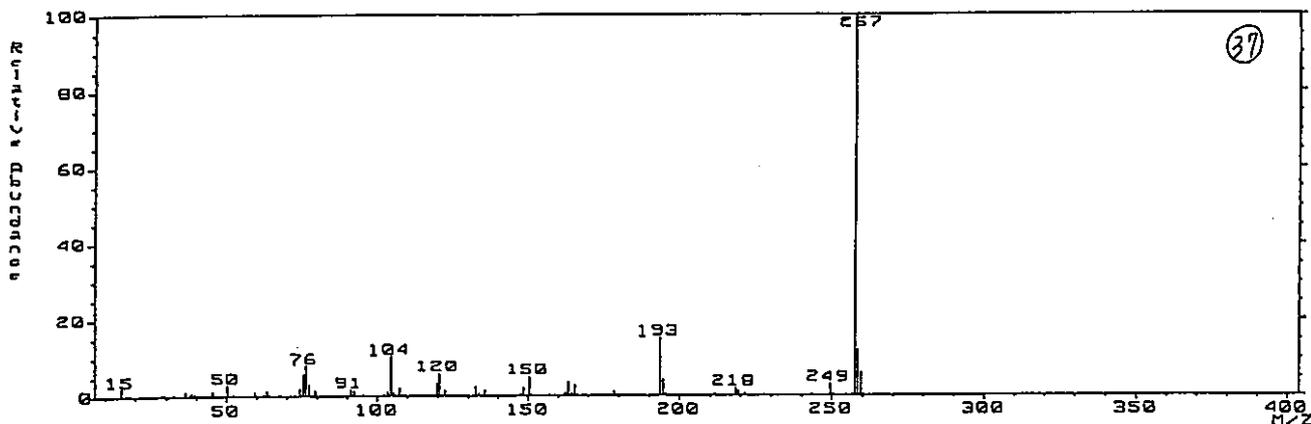
DATA SPECTRUM Data File: IE090K 27-SEP-96 17:45
SPLIT: 0.21, 0.21, 19-ME Splitless OK-T401688
RT: 12.02 (1270) EI (PME) GC 179.1c BP: m/z 221.0000 Int. 559.6258 LV 0.00
Scan# (1270) (1265) [coeff. 1.00]



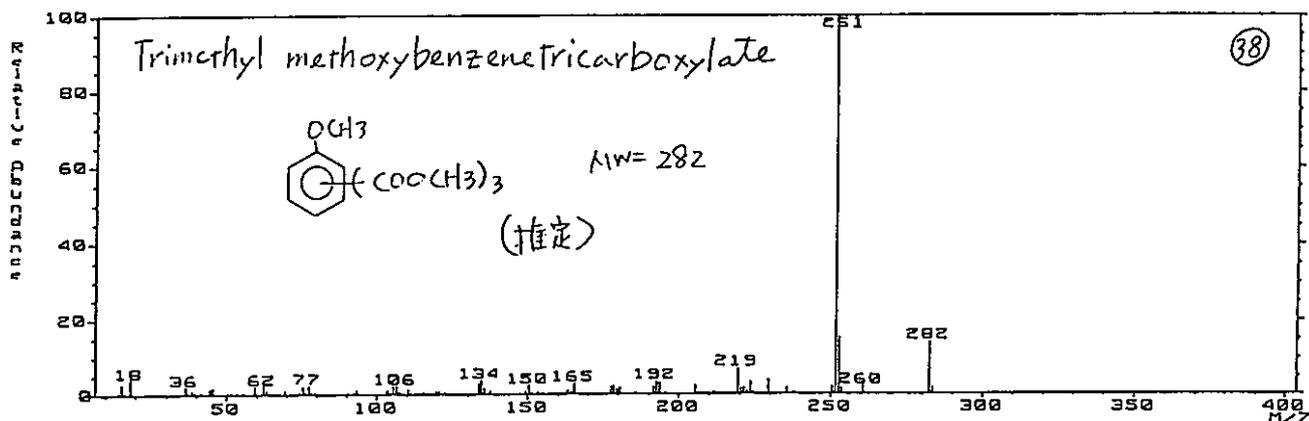
DATA SPECTRUM Data File: IE090K 27-SEP-96 17:45
SPLIT: 0.21, 0.21, 19-ME Splitless OK-T401688
RT: 12.02 (1324) EI (PME) GC 187.1c BP: m/z 221.0000 Int. 43.5303 LV 0.00
Scan# (1324) (1321) [coeff. 1.00]



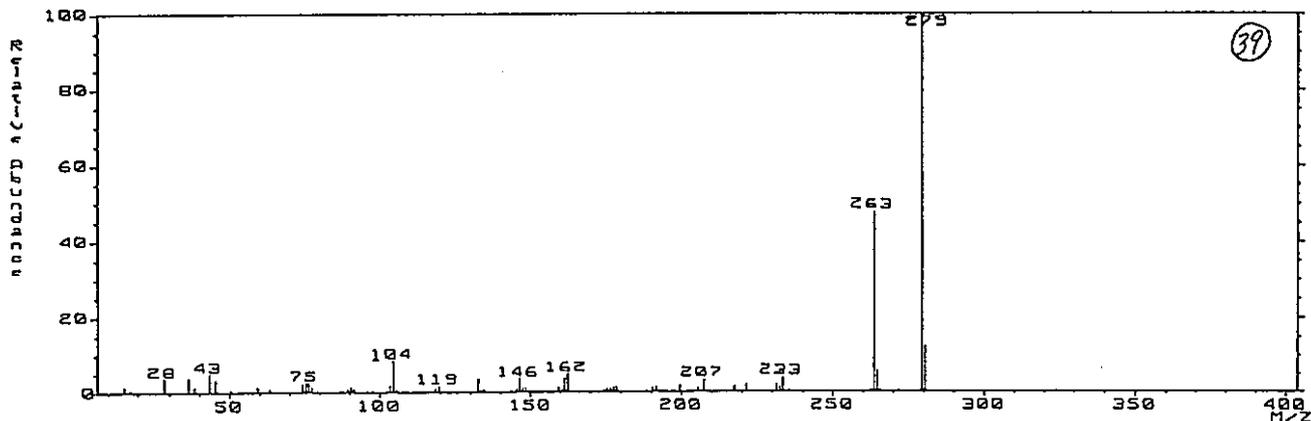
MASS SPECTRUM Data File: IE090K 27-SEP-96 17:45
 Sample: DM/N1-19-ME Splitless OK-T401688
 Inj: 15.00 (Pos.) GC 207.00 BP: m/z 257.0000 Int. 106.5232 LV 0.00
 Scan# (1404) - (1399) (coeff. 1.00)



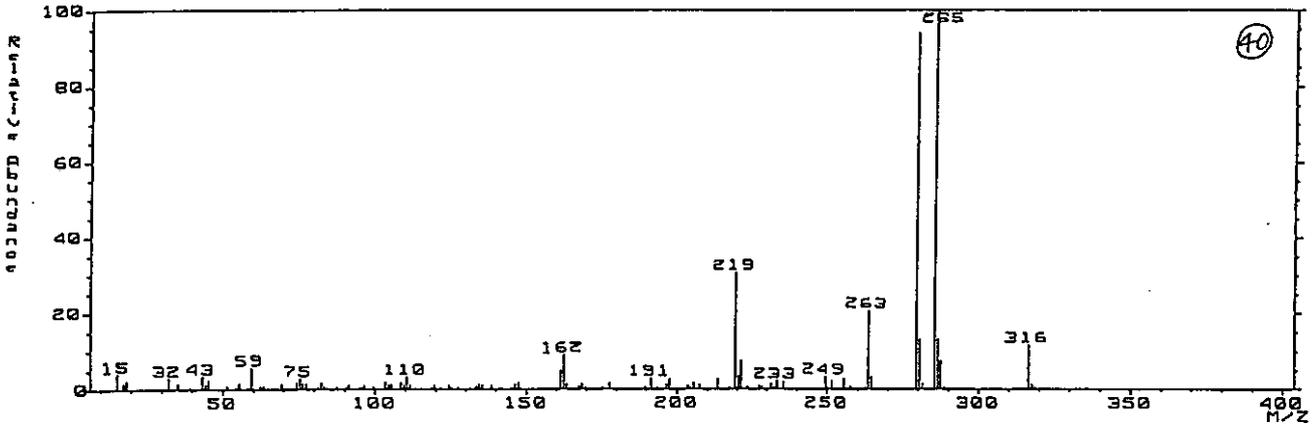
MASS SPECTRUM Data File: IE090K 27-SEP-96 17:45
 Sample: DM/N1-19-ME Splitless OK-T401688
 Inj: 15.00 (Pos.) GC 207.00 BP: m/z 251.0000 Int. 54.9820 LV 0.00
 Scan# (1435) - (1429) (coeff. 1.00)



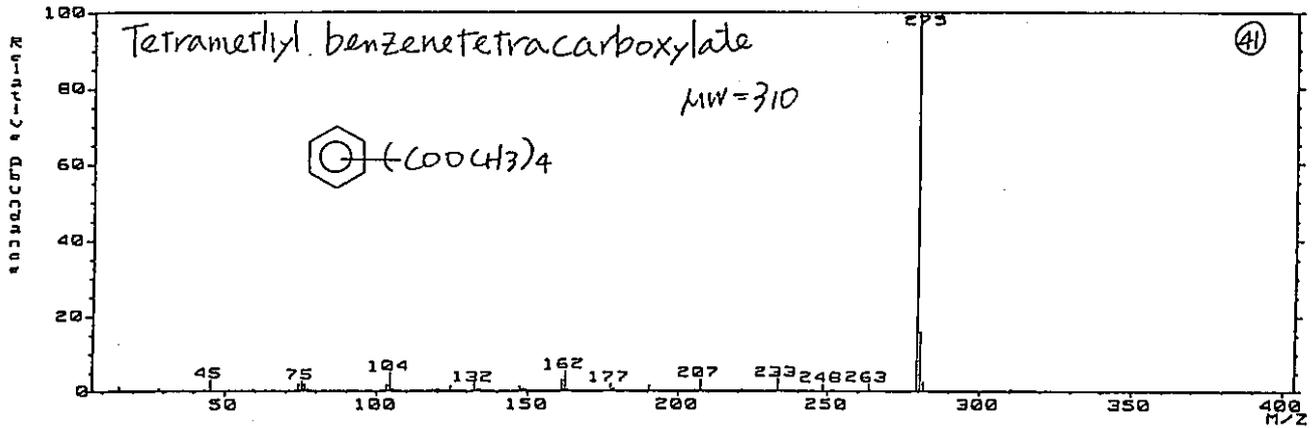
MASS SPECTRUM Data File: IE090K 27-SEP-96 17:45
 Sample: DM/N1-19-ME Splitless OK-T401688
 Inj: 15.00 (Pos.) GC 207.20 BP: m/z 279.0000 Int. 56.8847 LV 0.00
 Scan# (1457) - (1452) (coeff. 1.00)



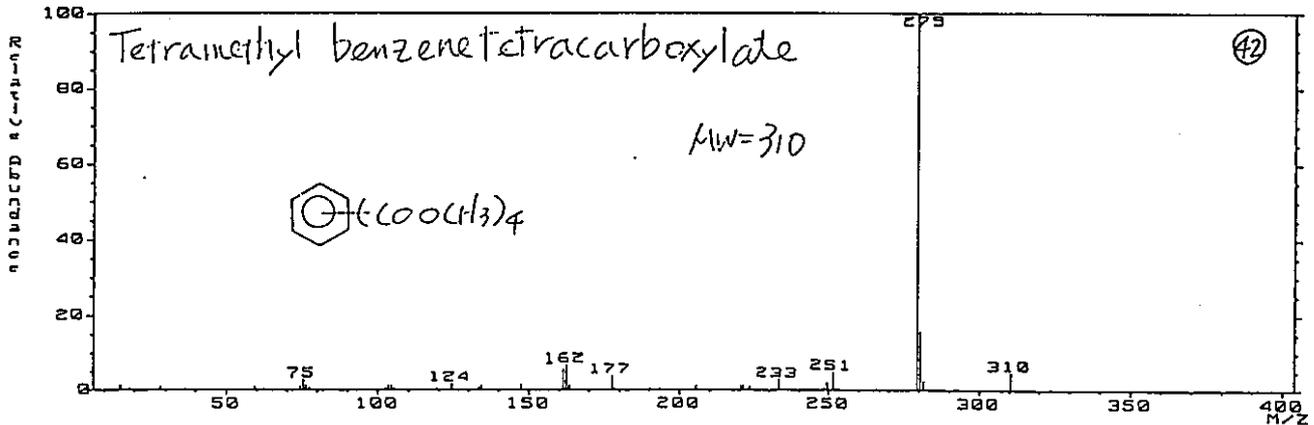
MASS SPECTRUM Data File: IE090K 27-SEP-96 17:45
 Sample: AH/N1-19-ME Splitless OK-T401688
 GC 205.00 BP: m/z 285.0000 Int. 46.8078 LV 0.00
 Scan# (1469) - (1464) [coeff. 1.00]



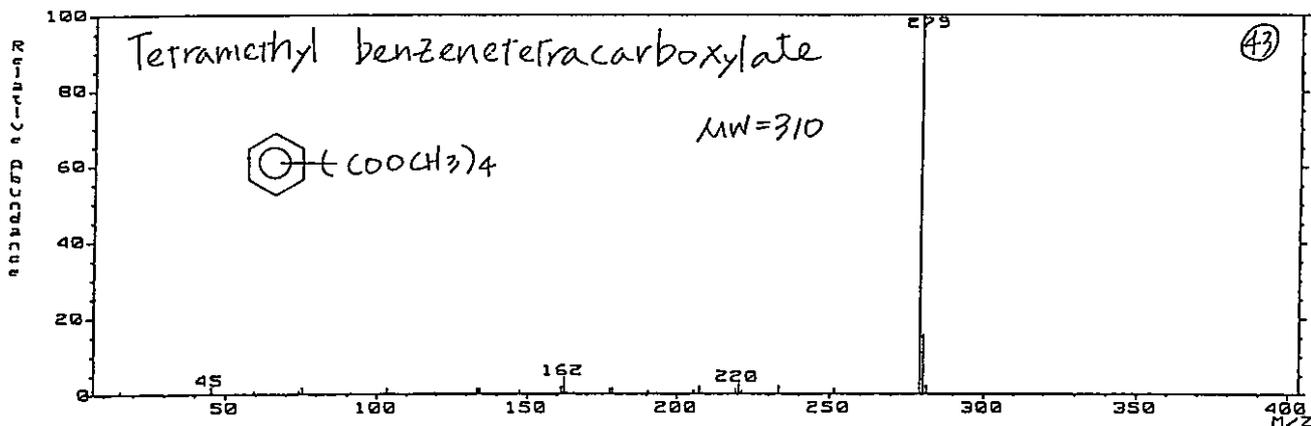
MASS SPECTRUM Data File: IE090K 27-SEP-96 17:45
 Sample: AH/N1-19-ME Splitless OK-T401688
 GC 211.50 BP: m/z 279.0000 Int. 442.9615 LV 0.00
 Scan# (1485) - (1481) [coeff. 1.00]



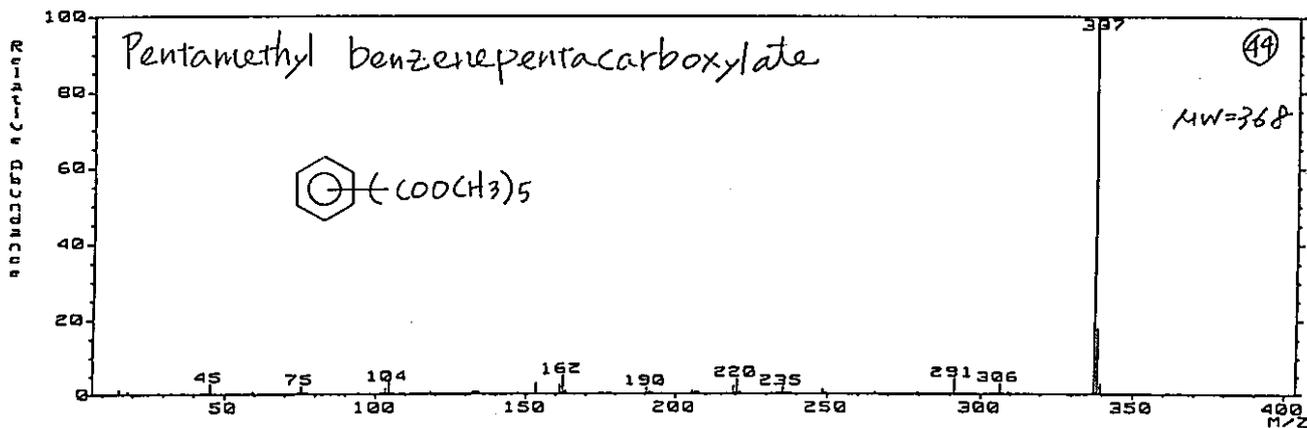
MASS SPECTRUM Data File: IE090K 27-SEP-96 17:45
 Sample: AH/N1-19-ME Splitless OK-T401688
 GC 214.60 BP: m/z 279.0000 Int. 423.0625 LV 0.00
 Scan# (1505) - (1500) [coeff. 1.00]



MASS SPECTRUM Data File: IE090K 27-SEP-96 17:45
 SR# 301, AH/N1-19-ME Splitless OK-T401688
 Scan# (1530) - (1825) GC 218.4c BP: m/z 279.0000 Int. 311.1758 LV 0.00



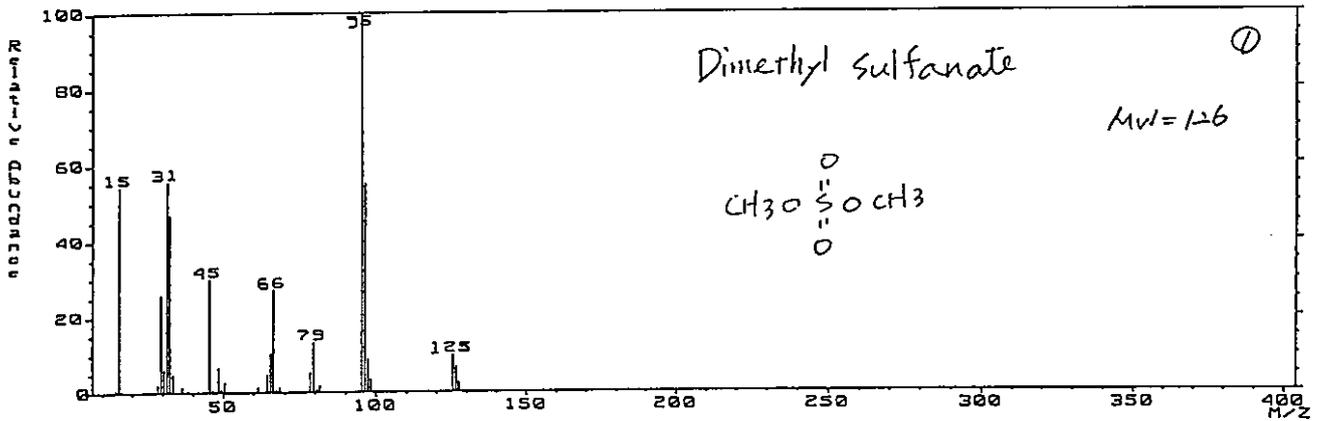
MASS SPECTRUM Data File: IE090K 27-SEP-96 17:45
 SR# 301, AH/N1-19-ME Splitless OK-T401688
 Scan# (1687) - (1682) GC 242.6c BP: m/z 337.0000 Int. 304.3947 LV 0.00



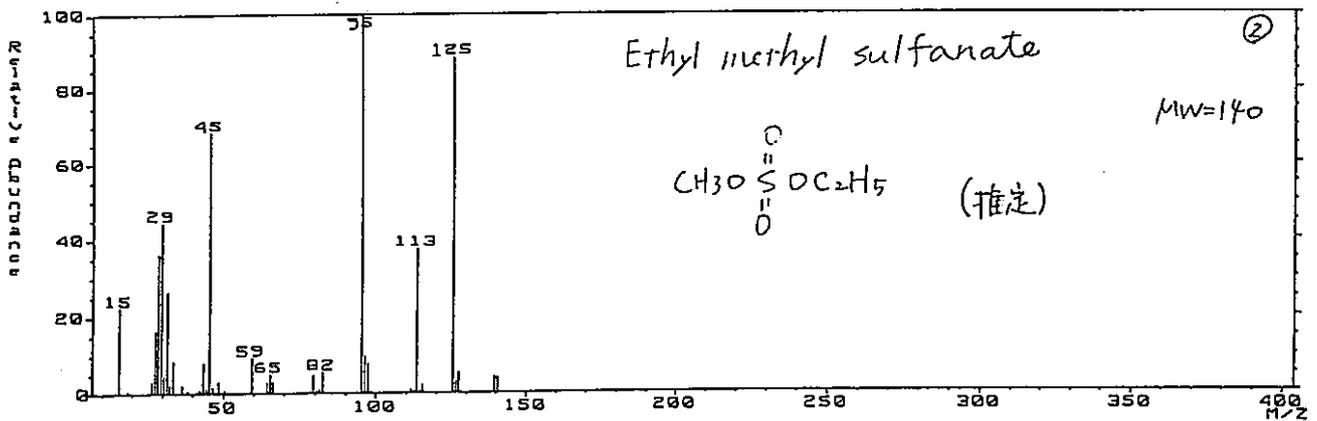
参考資料-4

AH/Zr 試験, 1095d 浸出液GC/MS マススペクトル 解析データ No.1~No.44

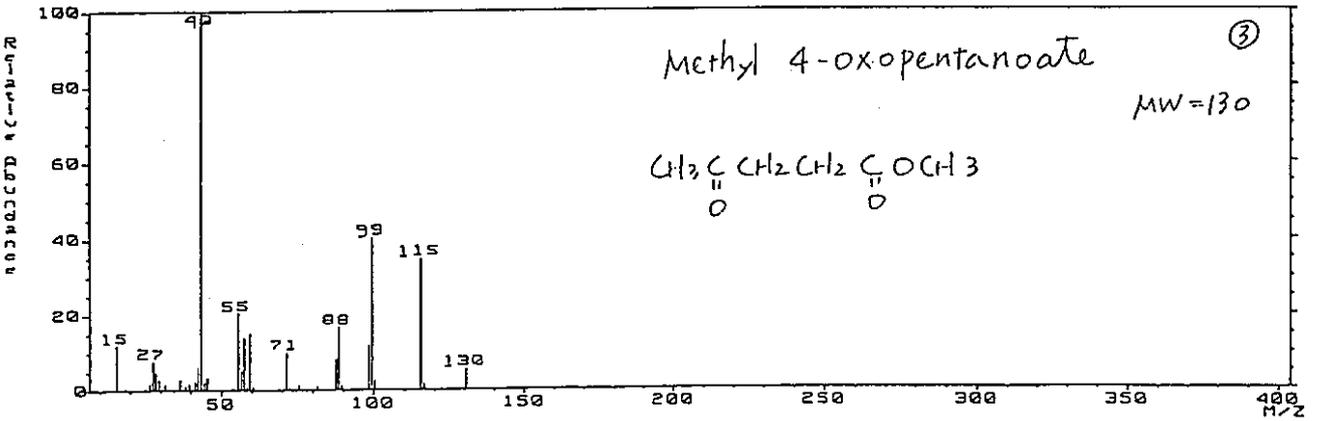
DATA SPECTRUM Data File: 0E090K:17 30-SEP-96 10:43
 Splitless OK-T401600
 S1: 401.19-ME GC 38.48 BP: m/z 95.0000 Int. 1585.6220 LV 0.00
 S2: (277) EI (2600) [coeff. 1.00]



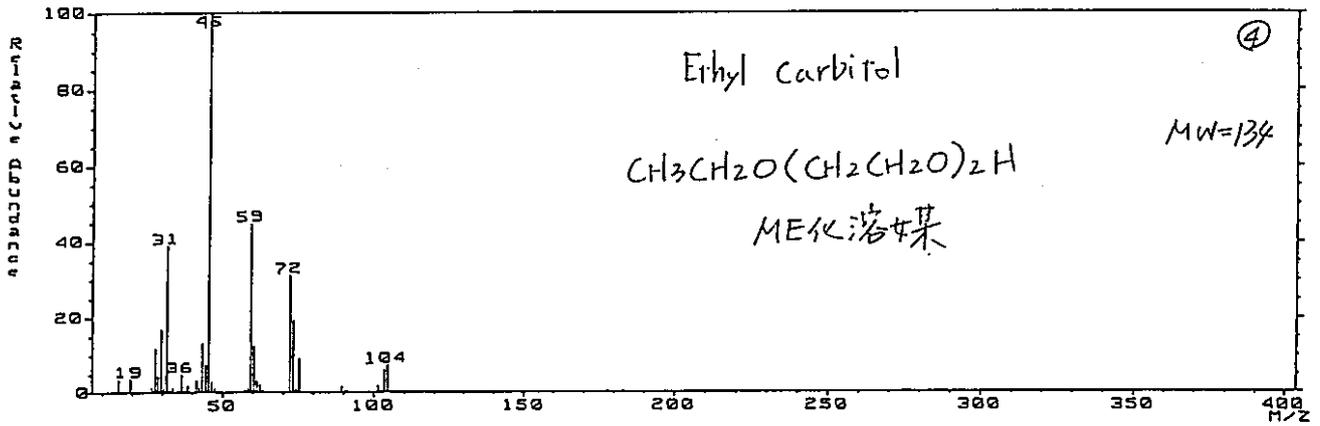
DATA SPECTRUM Data File: 0E090K:17 30-SEP-96 10:43
 Splitless OK-T401600
 S1: 401.19-ME GC 40.48 BP: m/z 95.0000 Int. 419.1409 LV 0.00
 S2: (345) EI (338) [coeff. 1.00]



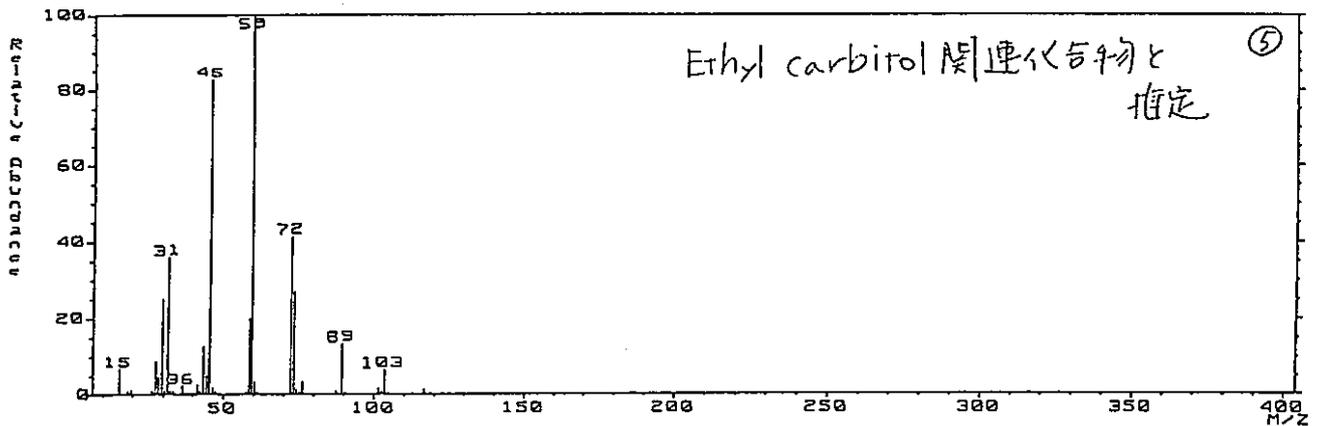
DATA SPECTRUM Data File: 0E090K:17 30-SEP-96 10:43
 Splitless OK-T401600
 S1: 401.19-ME GC 56.16 BP: m/z 43.0000 Int. 635.6696 LV 0.00
 S2: (401) EI (396) [coeff. 1.00]



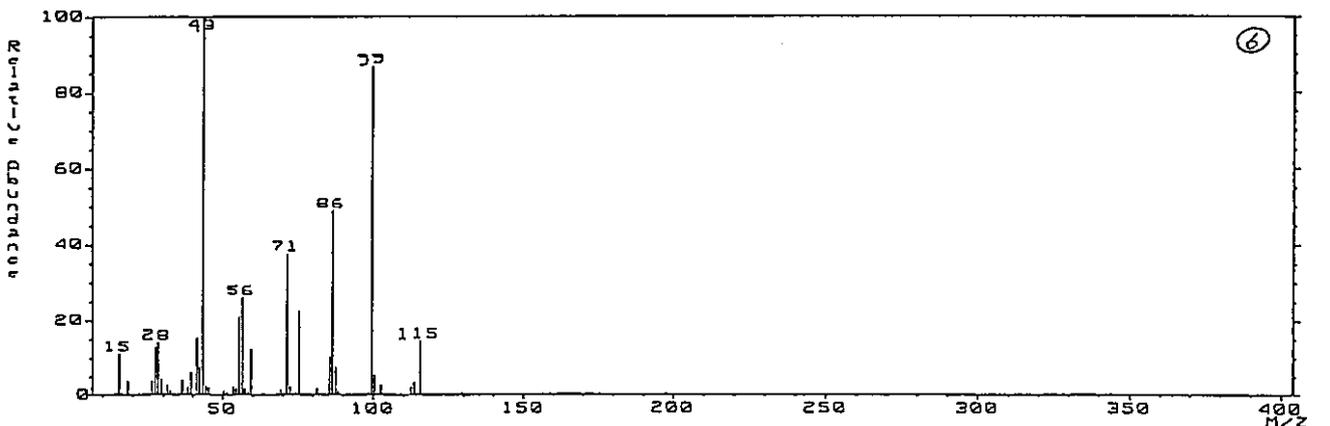
MASS SPECTRUM Data File: OEQ9OK:17 30-SEP-96 10:43
Sample: 15-DH-Zr-19-ME Split: OK-T401600
Scan# (426) -EI (Por.) GC 59.0000 BP: m/z 45.0000 Int. 1356.6720 LV 0.00
Scan# (426) -EI (Por.) [coef. 1.00]



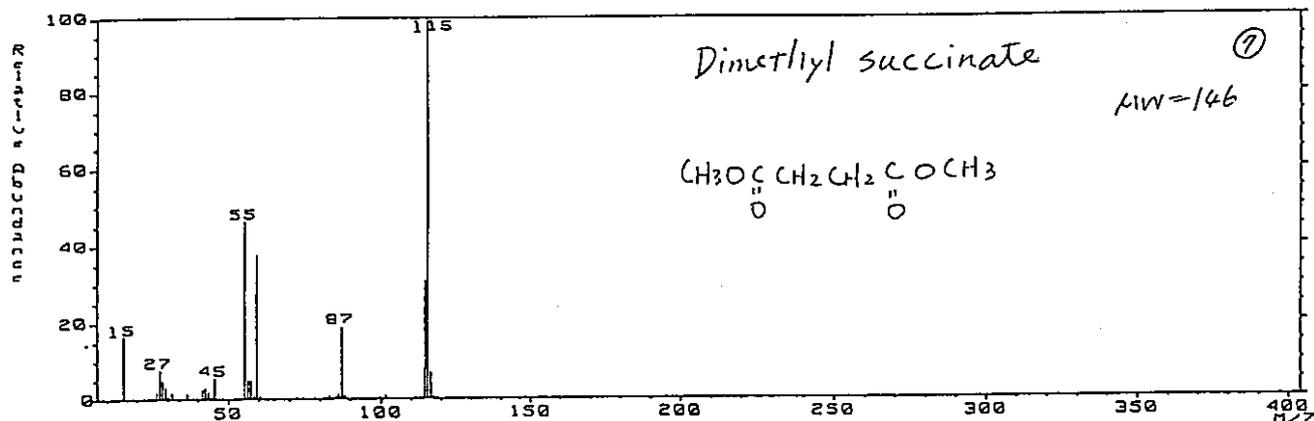
MASS SPECTRUM Data File: OEQ9OK:17 30-SEP-96 10:43
Sample: 16-DH-Zr-19-ME Split: OK-T401600
Scan# (437) -EI (Por.) GC 59.0000 BP: m/z 59.0000 Int. 350.8686 LV 0.00
Scan# (437) -EI (Por.) [coef. 1.00]



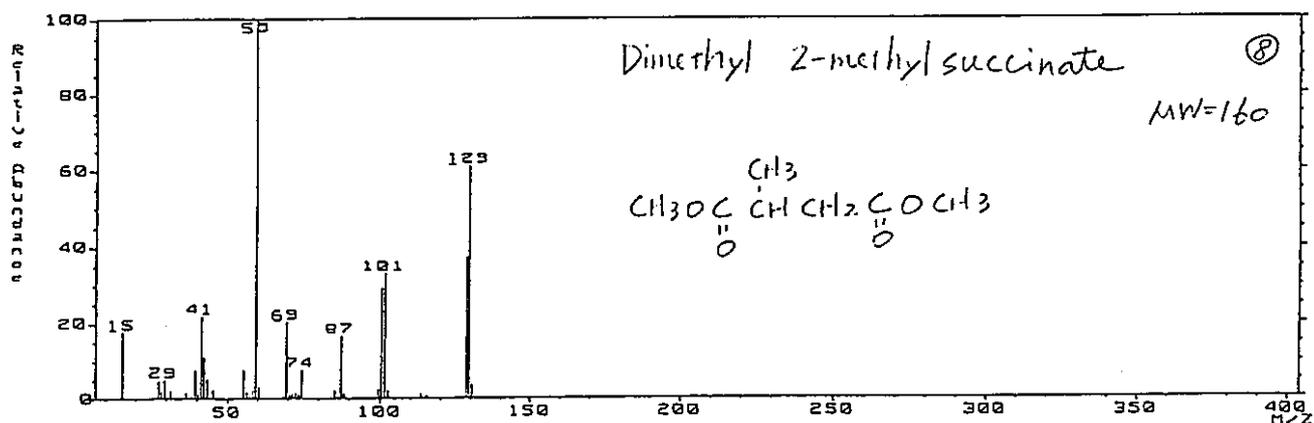
MASS SPECTRUM Data File: OEQ9OK:17 30-SEP-96 10:43
Sample: 27-DH-Zr-19-ME Split: OK-T401600
Scan# (448) -EI (Por.) GC 62.7000 BP: m/z 43.0000 Int. 76.1475 LV 0.00
Scan# (448) -EI (Por.) [coef. 1.00]



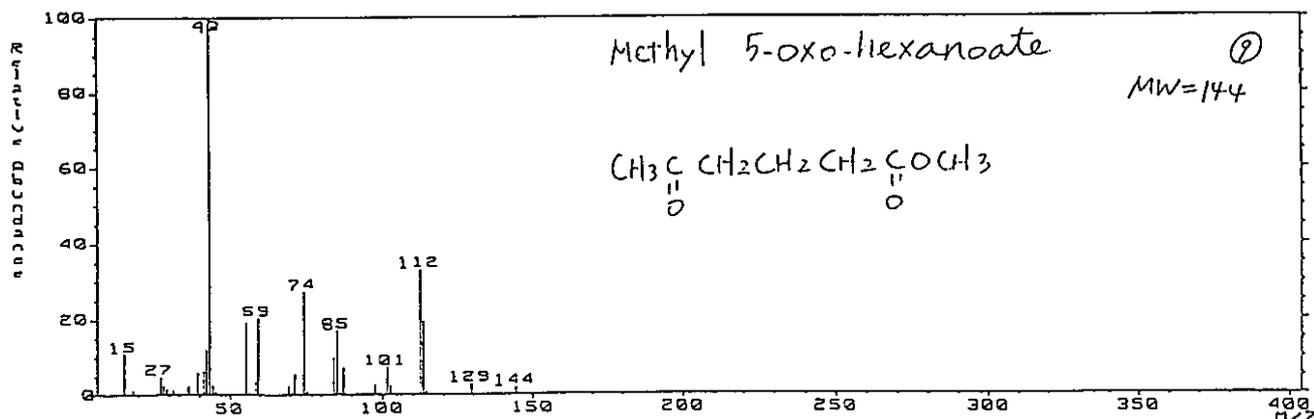
MASS SPECTRUM Data File: OEQ90K:17 30-SEP-96 10:43
 Sample: 19-ME Splitless OK-T401600
 Scan# (455) - EI (Pos.) GC 63.76 BP: m/z 115.0000 Int. 1456.6100 LV 0.00
 (455) - EI (Pos.) (coeff. 1.00)



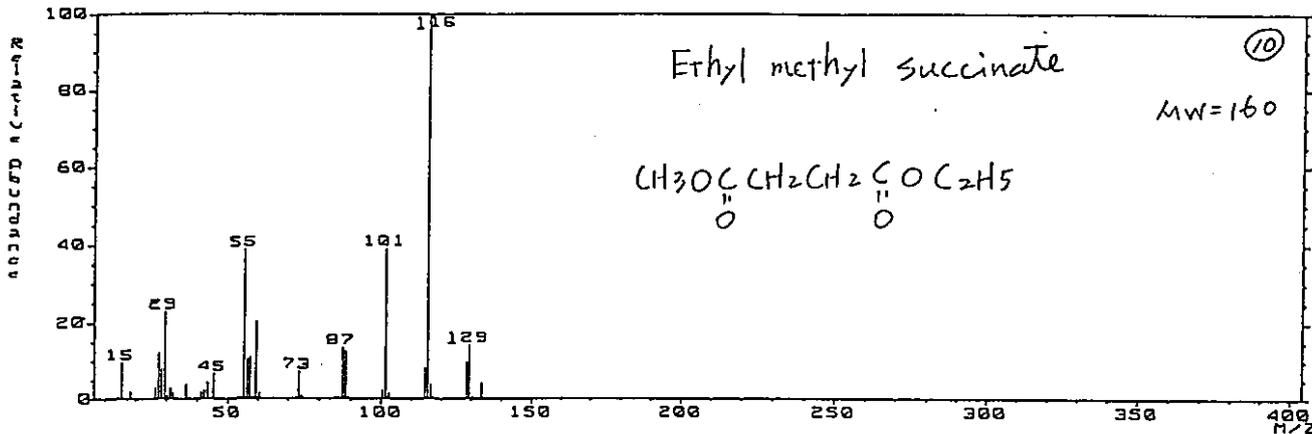
MASS SPECTRUM Data File: OEQ90K:17 30-SEP-96 10:43
 Sample: 19-ME Splitless OK-T401600
 Scan# (492) - EI (Pos.) GC 68.86 BP: m/z 55.0000 Int. 173.8260 LV 0.00
 (492) - EI (Pos.) (coeff. 1.00)



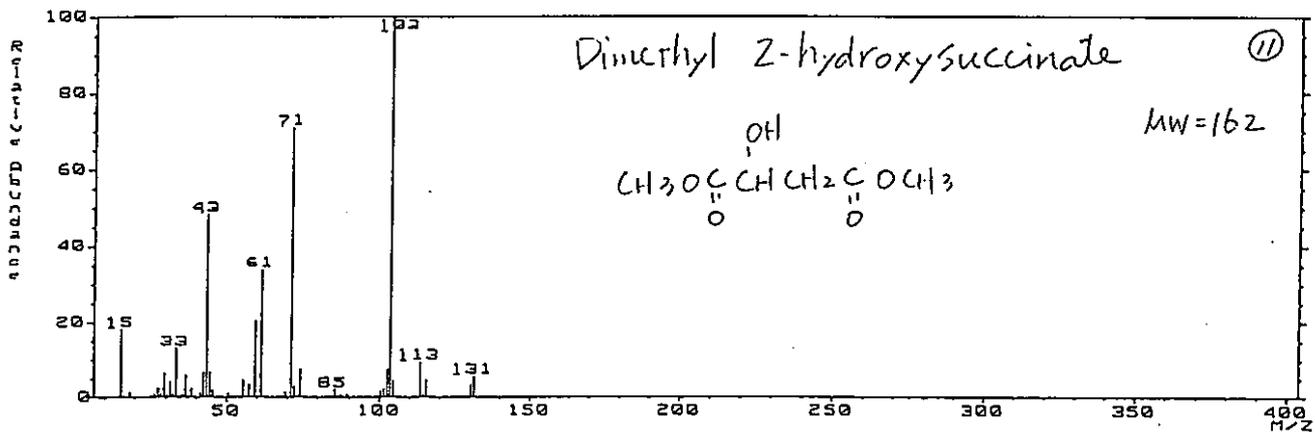
MASS SPECTRUM Data File: OEQ90K:17 30-SEP-96 10:43
 Sample: 19-ME Splitless OK-T401600
 Scan# (523) - EI (Pos.) GC 73.26 BP: m/z 43.0000 Int. 183.4474 LV 0.00
 (523) - EI (Pos.) (coeff. 1.00)



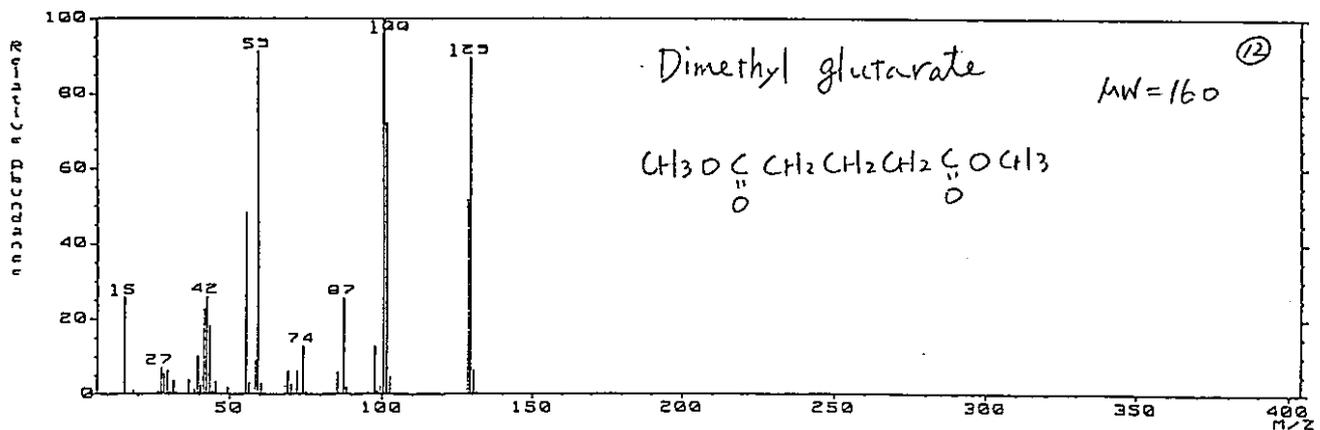
DATA FILE: 06090K:17 30-SEP-96 10:43
 SPLIT: 15.00 OK-T401688
 INLET: 19-PM (5575) GC: 78.50 BP: m/z 115.0000 Int. 61.9217 LV 0.00
 # (5575) (5575) [coeff. 1.00]



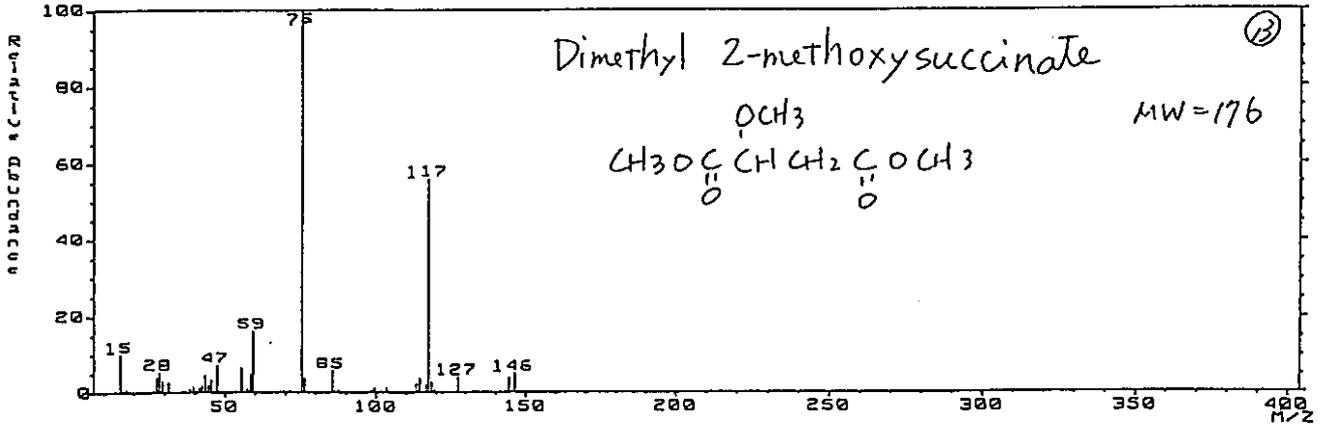
DATA FILE: 06090K:17 30-SEP-96 10:43
 SPLIT: 15.00 OK-T401688
 INLET: 19-PM (5575) GC: 78.50 BP: m/z 103.0000 Int. 97.2412 LV 0.00
 # (5575) (5575) [coeff. 1.00]



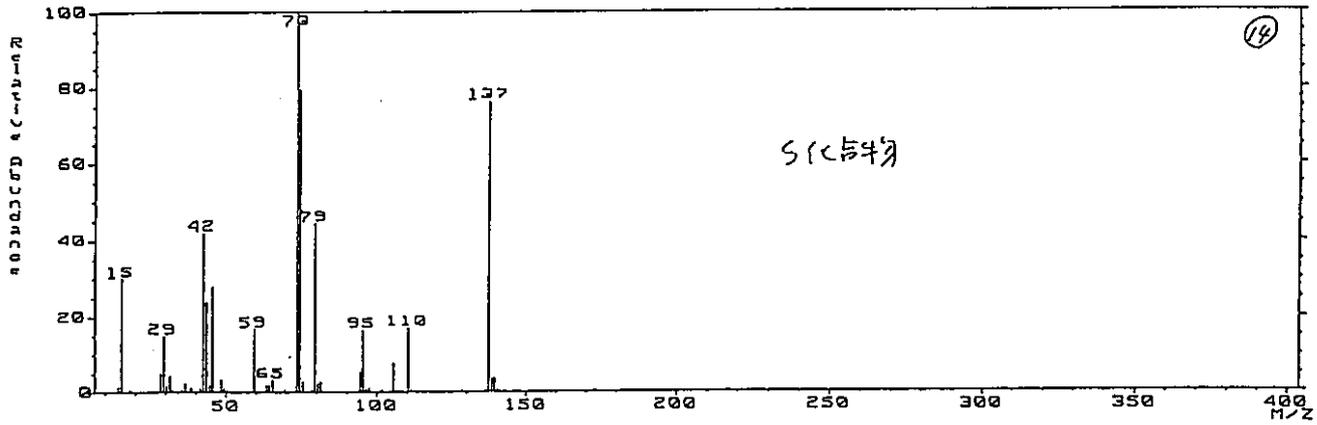
DATA FILE: 06090K:17 30-SEP-96 10:43
 SPLIT: 15.00 OK-T401688
 INLET: 19-PM (5575) GC: 80.10 BP: m/z 100.0000 Int. 249.4142 LV 0.00
 # (5575) (5575) [coeff. 1.00]



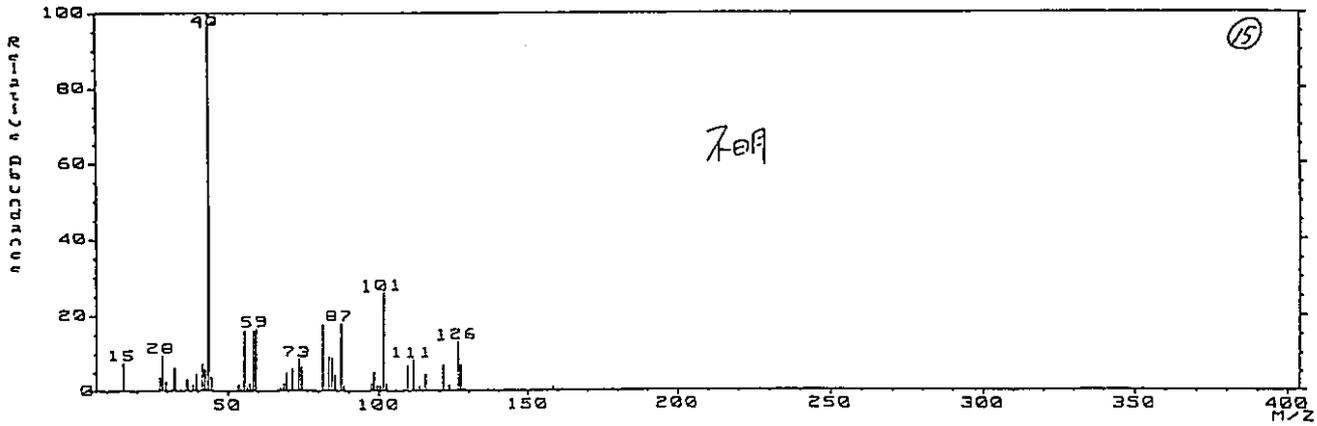
DATA SPECTRUM Data File: 06090K:17 30-SEP-96 10:43
 Splitless: OK-T401688
 GC: 82.06 BP: m/z 75.0000 Int. 68.3105 LV 0.00
 (586) (583) (coeff. 1.00)



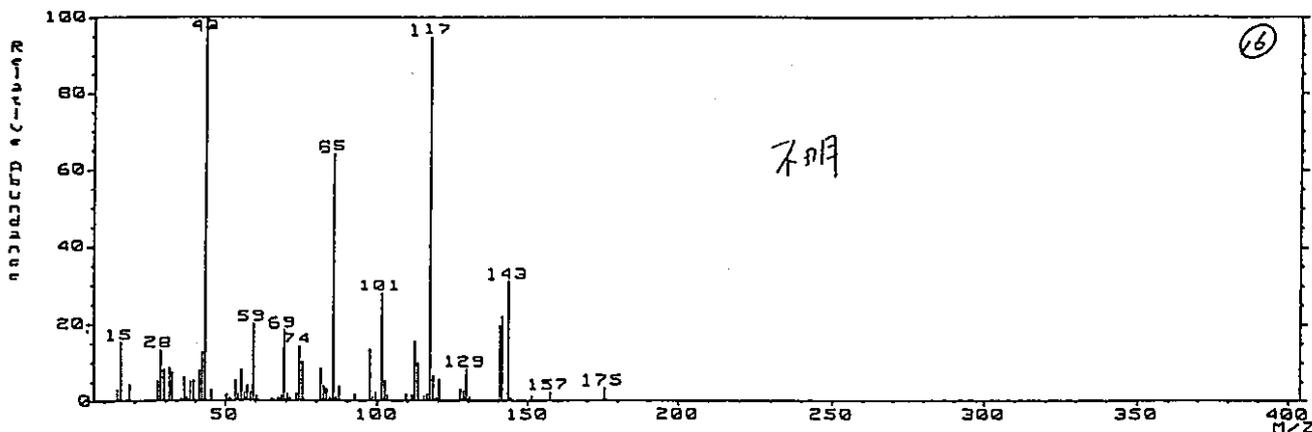
DATA SPECTRUM Data File: 06090K:17 30-SEP-96 10:43
 Splitless: OK-T401688
 GC: 85.86 BP: m/z 73.0000 Int. 123.4681 LV 0.00
 (615) (610) (coeff. 1.00)



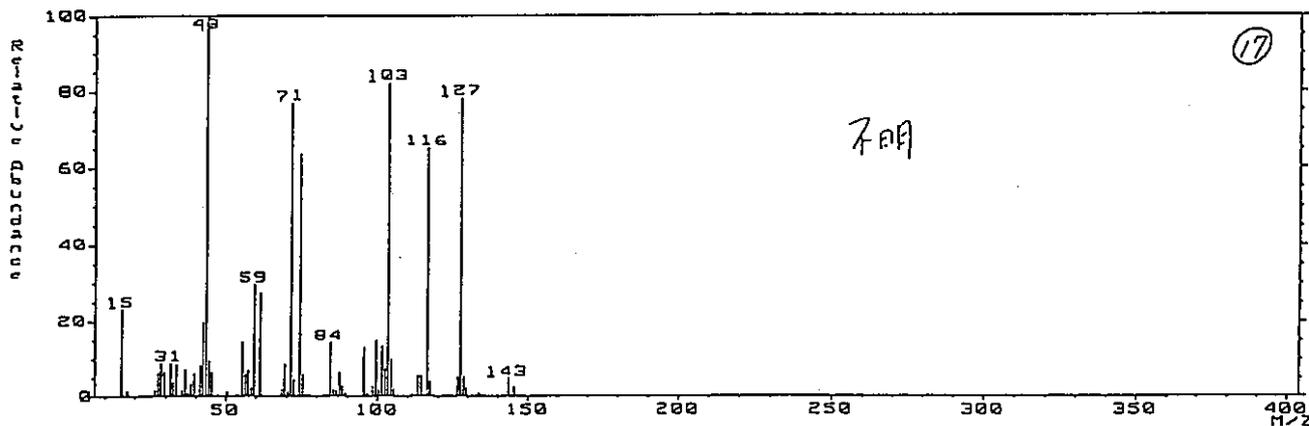
DATA SPECTRUM Data File: 06090K:17 30-SEP-96 10:43
 Splitless: OK-T401688
 GC: 51.96 BP: m/z 43.0000 Int. 35.9467 LV 0.00
 (607) (654) (coeff. 1.00)



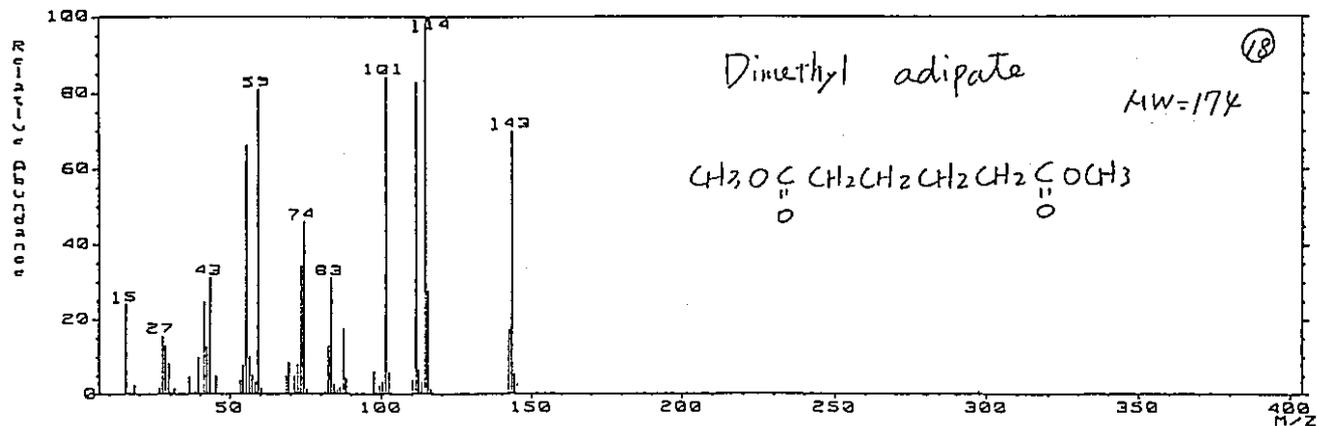
DATA SPECTRUM Data File: 0E090K:17 30-SEP-96 10:43
 11: 32H/Zn-19-ME Split: OK-T401688
 11: (693) EI (692) GC: 59.8 BP: m/z 43.0000 Int. 20.4865 LV 0.00
 11: (694) EI (692) (coef. 1.00)



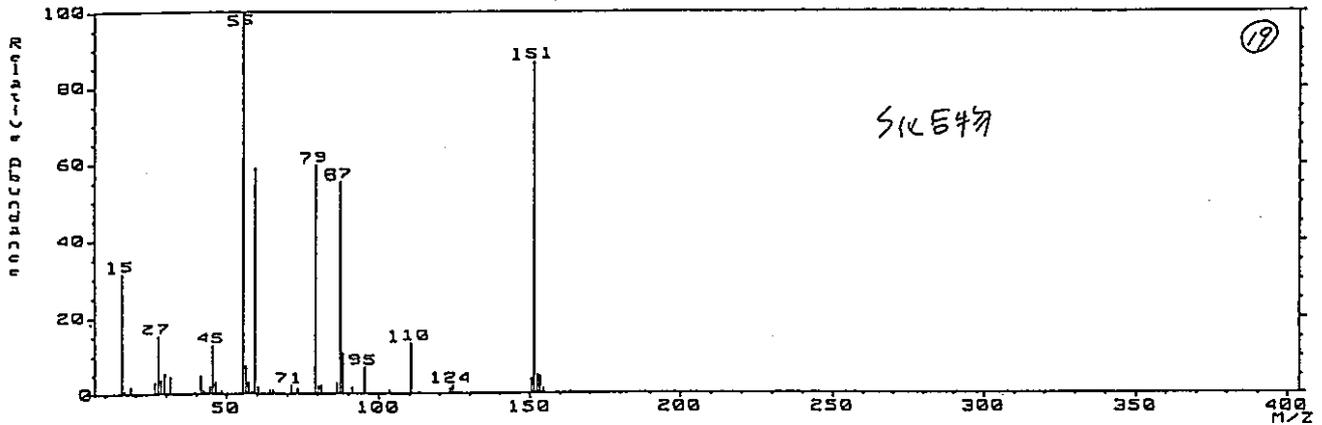
DATA SPECTRUM Data File: 0E090K:17 30-SEP-96 10:43
 11: 32H/Zn-19-ME Split: OK-T401688
 11: (693) EI (692) GC: 56.2 BP: m/z 43.0000 Int. 41.5162 LV 0.00
 11: (694) EI (692) (coef. 1.00)



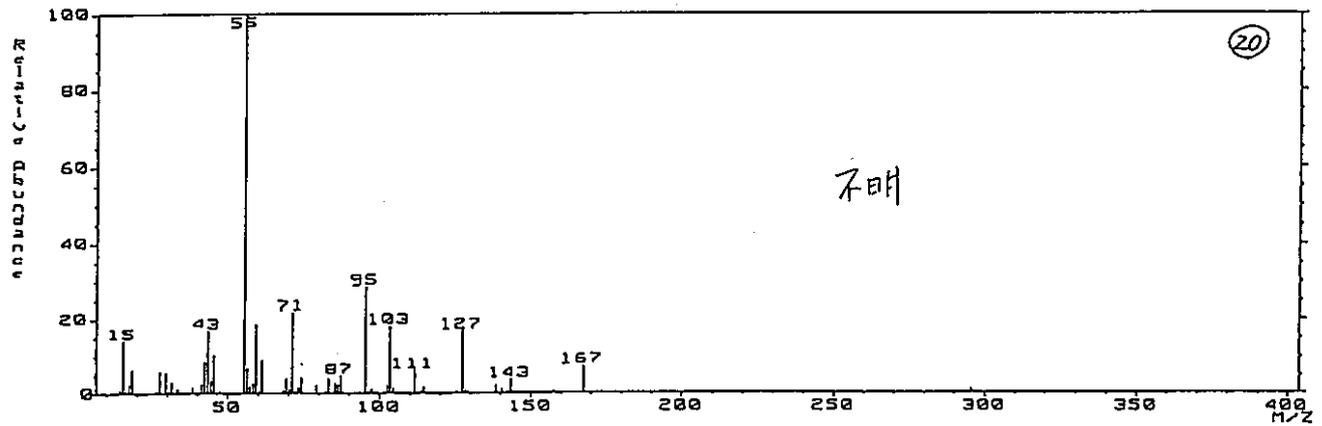
DATA SPECTRUM Data File: 0E090K:17 30-SEP-96 10:43
 11: 32H/Zn-19-ME Split: OK-T401688
 11: (694) EI (692) GC: 97.0 BP: m/z 114.0000 Int. 45.1889 LV 0.00
 11: (694) EI (692) (coef. 1.00)



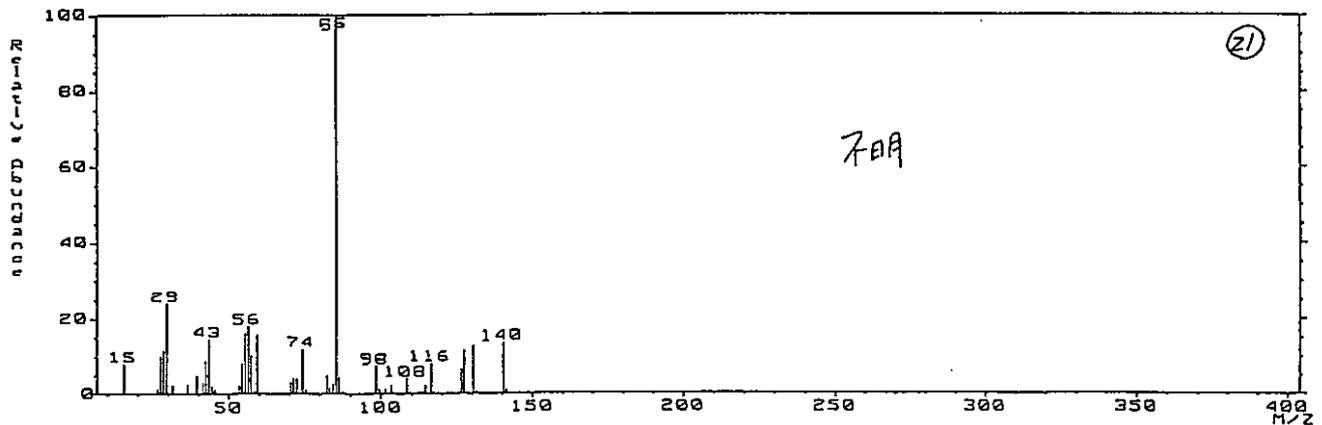
MASS SPECTRUM Data File: OE090K:17 30-SEP-96 10:43
 Sample: 19-ME Splitless OK-1401688
 Inlet: (751) GC 111.80 BP: m/z 55.0000 Int. 40.6907 LV 0.00
 (800) (795) (coeff. 1.00)



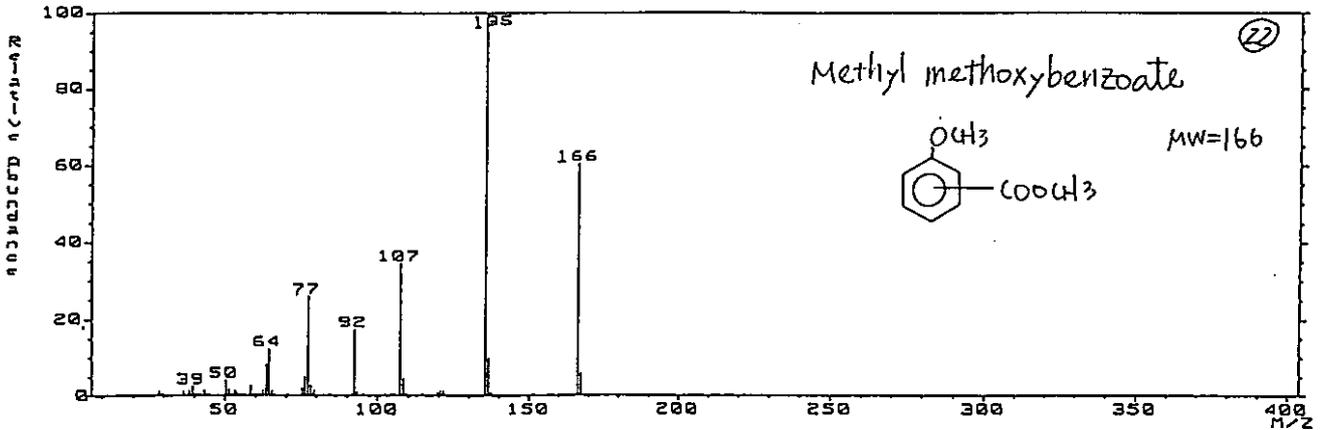
MASS SPECTRUM Data File: OE090K:17 30-SEP-96 10:43
 Sample: 19-ME Splitless OK-1401688
 Inlet: (700) GC 111.80 BP: m/z 55.0000 Int. 31.5399 LV 0.00
 (792) (700) (coeff. 1.00)



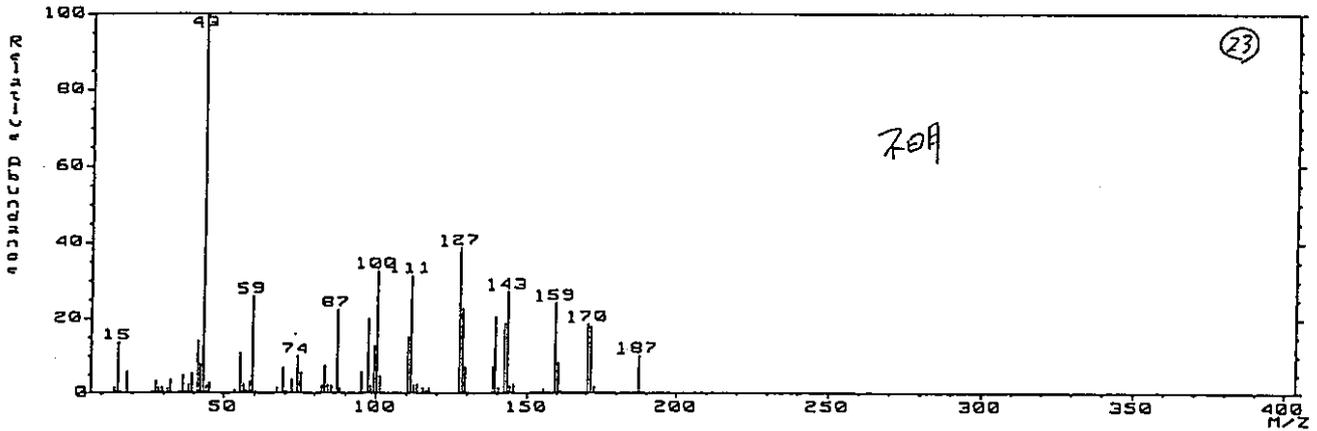
MASS SPECTRUM Data File: OE090K:17 30-SEP-96 10:43
 Sample: 19-ME Splitless OK-1401688
 Inlet: (800) GC 111.80 BP: m/z 55.0000 Int. 96.1549 LV 0.00
 (795) (795) (coeff. 1.00)



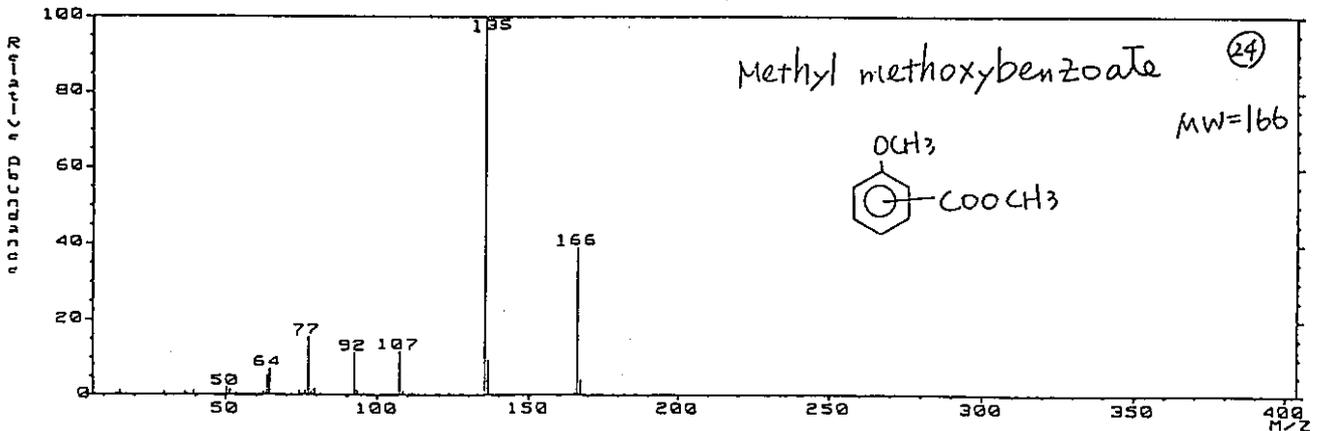
MASS SPECTRUM Data File: OEQ9OK:17 30-SEP-96 10:43
 Sample: 19-ME Splitless OK-T401688
 Scan # (833) EI (Pos.) GC 116.46 BP: m/z 135.0000 Int. 60.1883 LV 0.00
 (833) (806) (coef. 1.00)



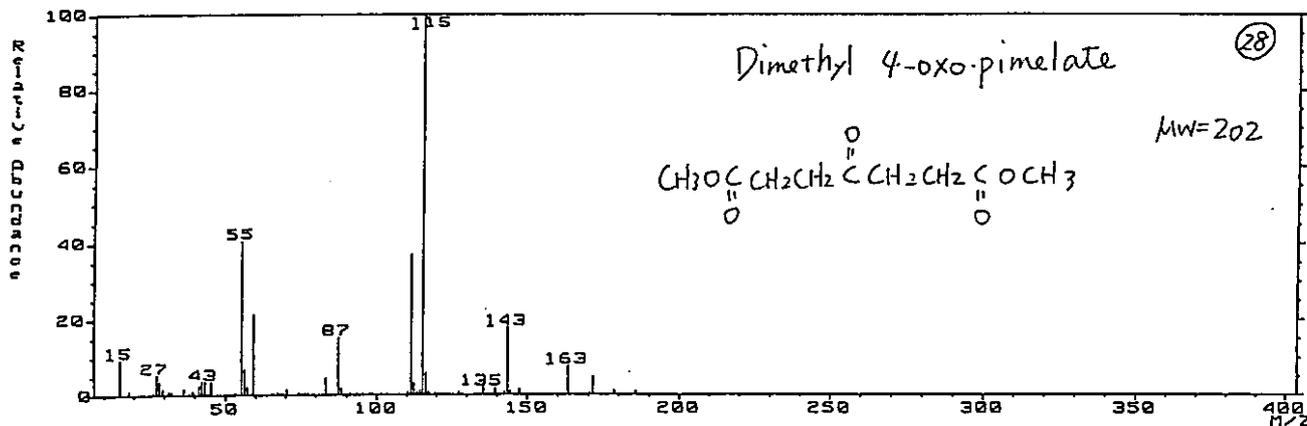
MASS SPECTRUM Data File: OEQ9OK:17 30-SEP-96 10:43
 Sample: 19-ME Splitless OK-T401688
 Scan # (833) EI (Pos.) GC 116.46 BP: m/z 43.0000 Int. 52.2156 LV 0.00
 (833) (830) (coef. 1.00)



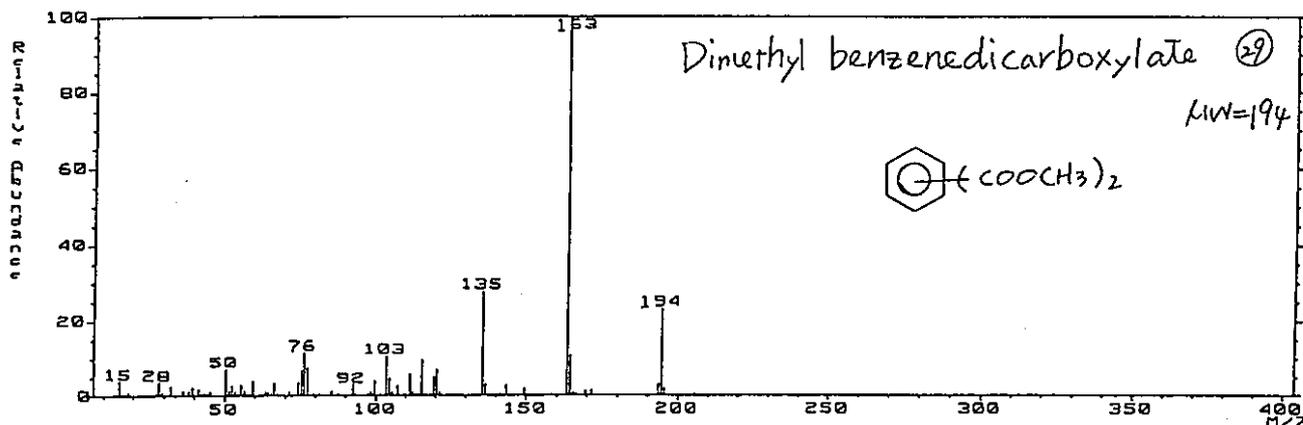
MASS SPECTRUM Data File: OEQ9OK:17 30-SEP-96 10:43
 Sample: 19-ME Splitless OK-T401688
 Scan # (840) EI (Pos.) GC 117.46 BP: m/z 135.0000 Int. 60.4769 LV 0.00
 (840) (843) (coef. 1.00)



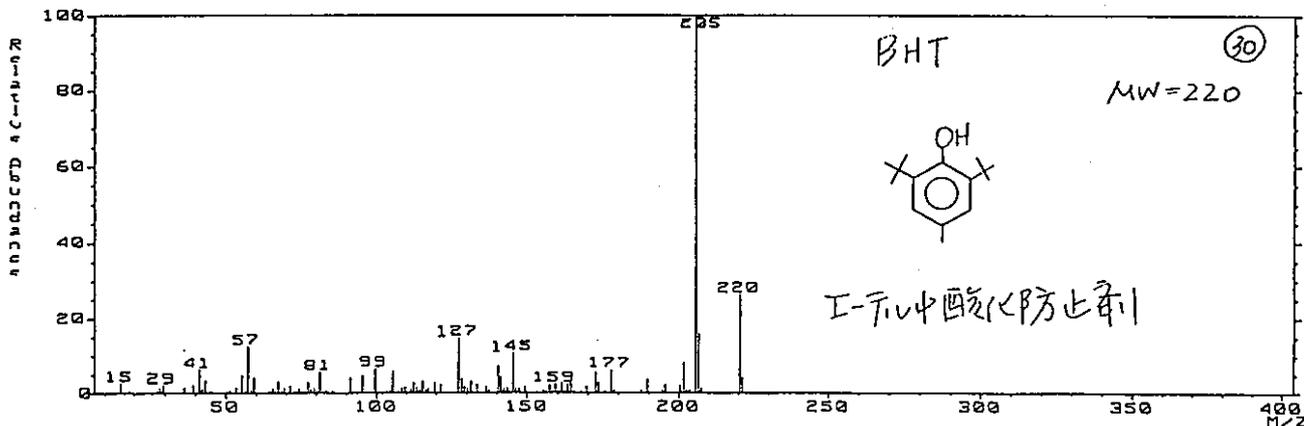
MASS SPECTRUM Data File: OE890K:17 30-SEP-96 10:43
 Splitless OK-T401688
 BP: m/z 115.0000 Int. 226.0760 LV 0.00
 (936) (939) (coeff. 1.00)



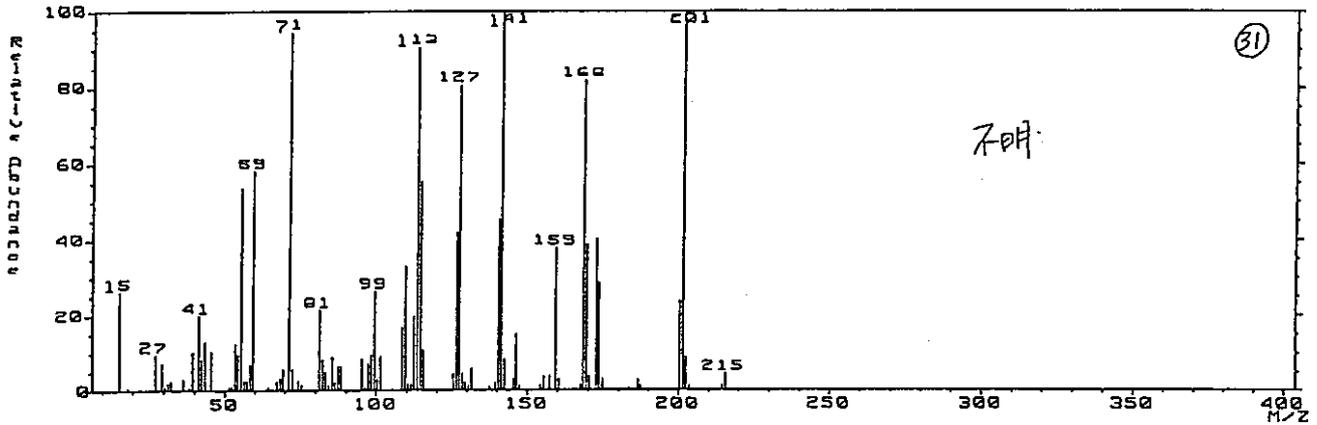
MASS SPECTRUM Data File: OE890K:17 30-SEP-96 10:43
 Splitless OK-T401688
 BP: m/z 163.0000 Int. 68.1396 LV 0.00
 (980) (976) (coeff. 1.00)



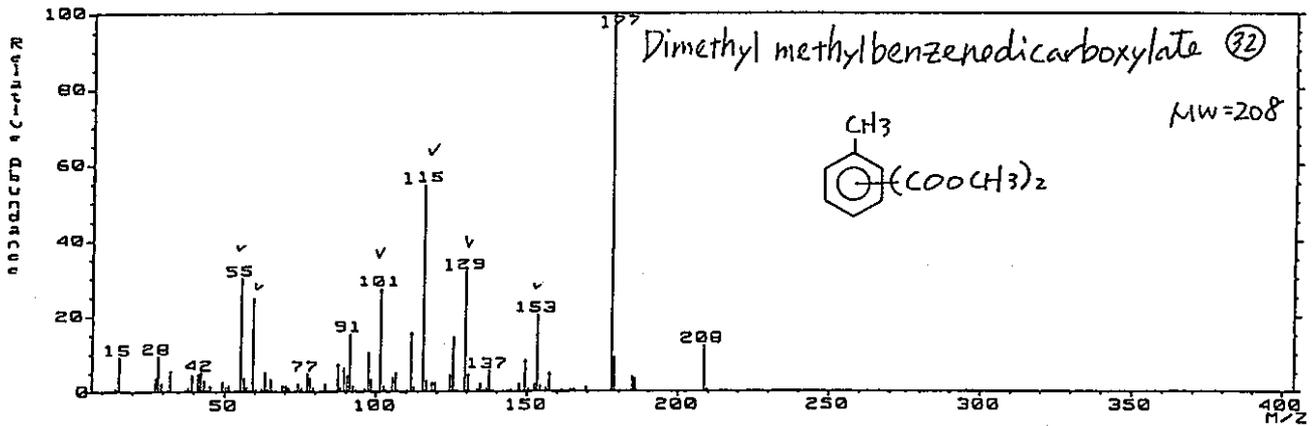
MASS SPECTRUM Data File: OE890K:17 30-SEP-96 10:43
 Splitless OK-T401688
 BP: m/z 205.0000 Int. 154.8584 LV 0.00
 (982) (986) (coeff. 1.00)



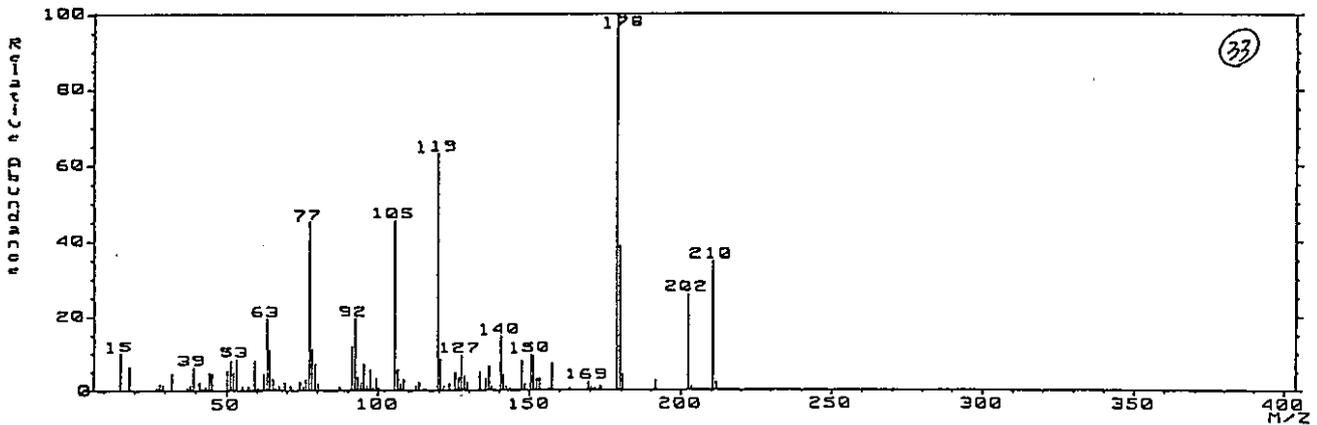
MASS SPECTRUM Data File: 0E090K:17 30-SEP-96 10:43
 Sample: 19-ME Splitless OK-T401688
 # (980) - (987) GC 150.3 BP: m/z 141.0000 Int. 21.6339 LV 0.00
 [coef. 1.00]



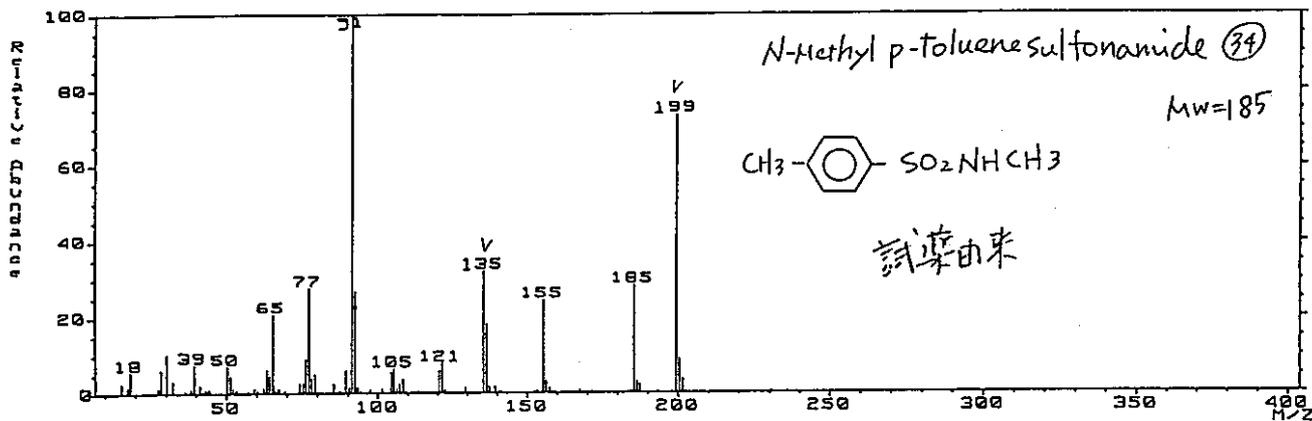
MASS SPECTRUM Data File: 0E090K:17 30-SEP-96 10:43
 Sample: 19-ME Splitless OK-T401688
 # (1036) - (1032) GC 144.7 BP: m/z 177.0000 Int. 36.5585 LV 0.00
 [coef. 1.00]



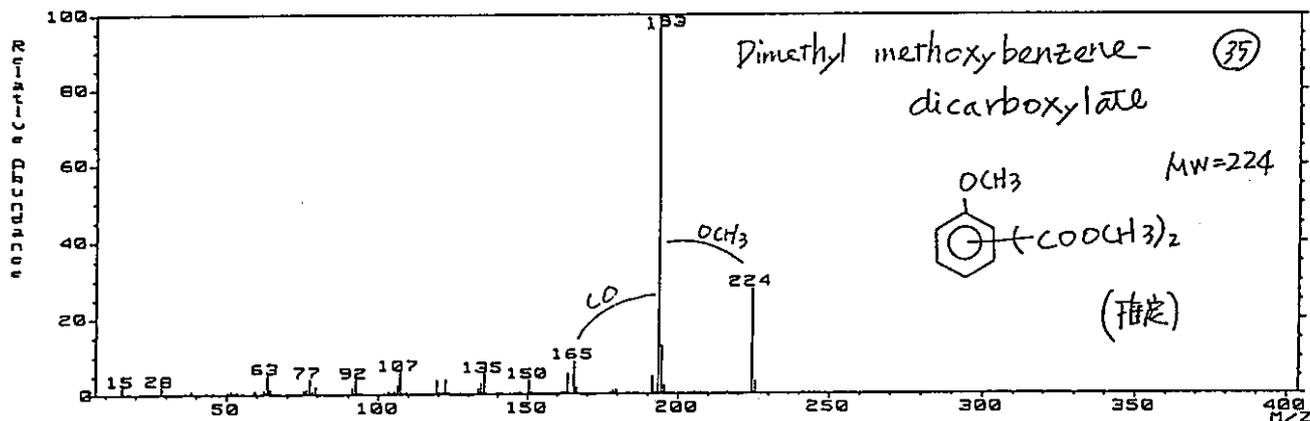
MASS SPECTRUM Data File: 0E090K:17 30-SEP-96 10:43
 Sample: 19-ME Splitless OK-T401688
 # (1001) - (1077) GC 151.1 BP: m/z 170.0000 Int. 21.3547 LV 0.00
 [coef. 1.00]



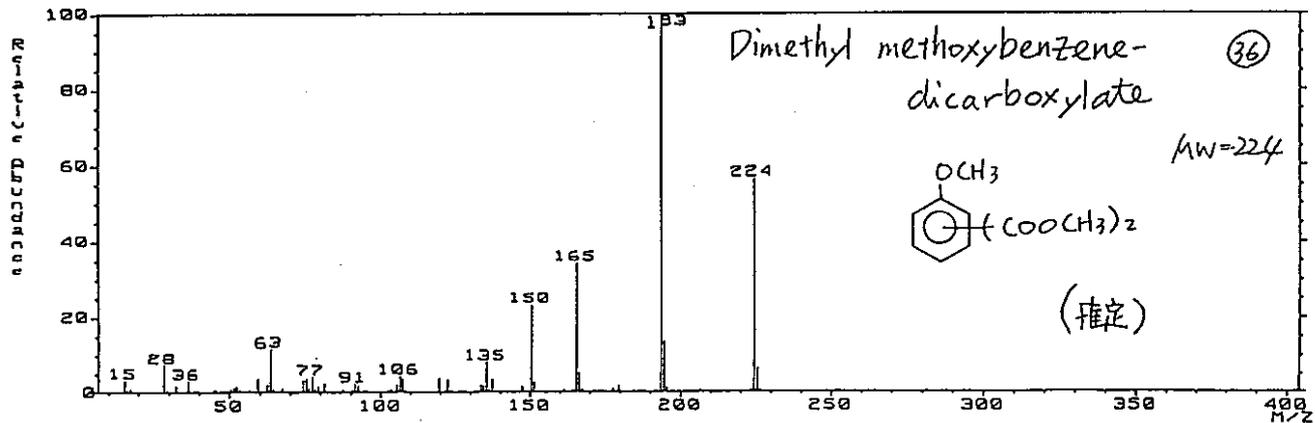
MASS SPECTRUM Data File: OEQ9OK:17 30-SEP-96 10:43
 Splitless OK-T401688
 19-ME GC 150.9°C BP: m/z 91.0000 Int. 49.8199 LV 0.00
 (1130) - (1135) [coeff. 1.00]



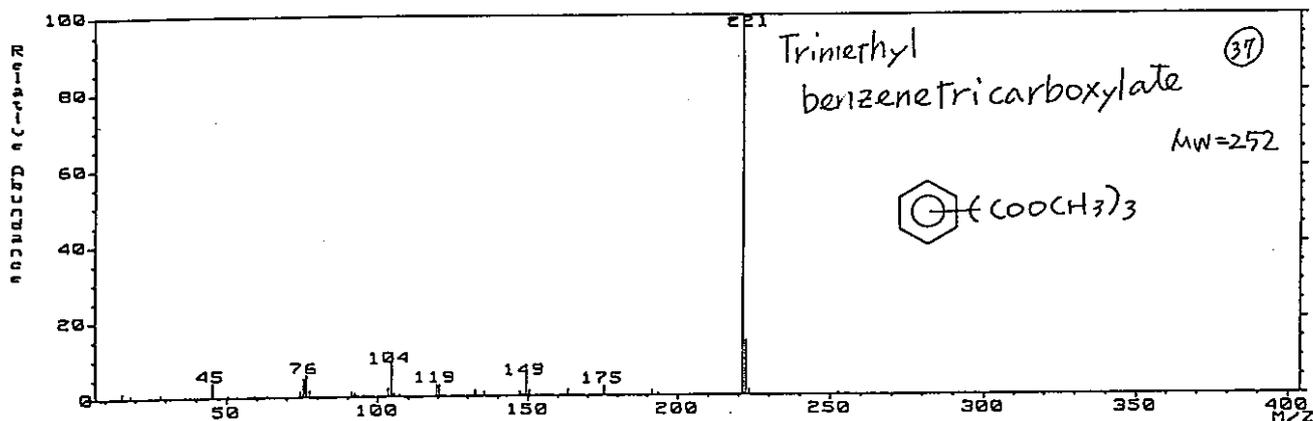
MASS SPECTRUM Data File: OEQ9OK:17 30-SEP-96 10:43
 Splitless OK-T401688
 19-ME GC 163.7°C BP: m/z 193.0000 Int. 103.6698 LV 0.00
 (1166) - (1178) [coeff. 1.00]



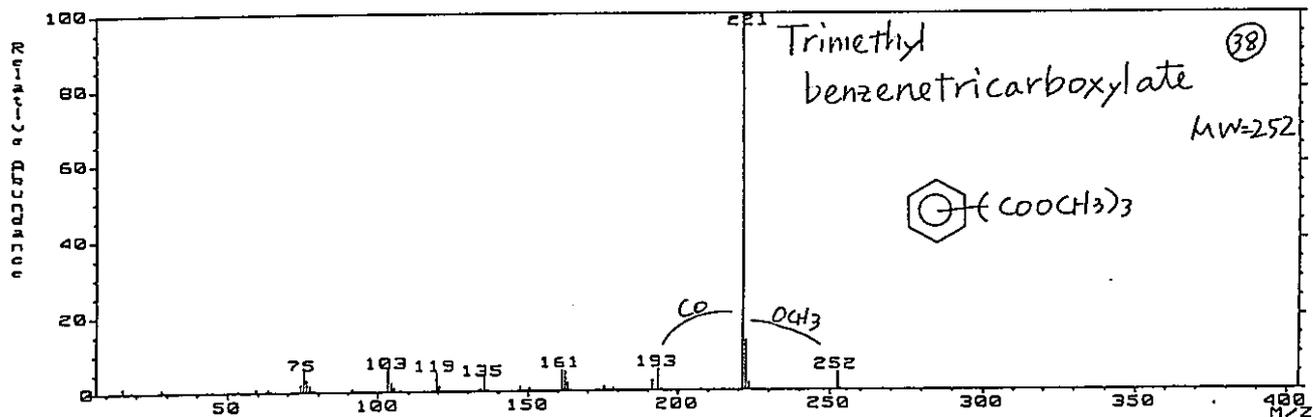
MASS SPECTRUM Data File: OEQ9OK:17 30-SEP-96 10:43
 Splitless OK-T401688
 19-ME GC 167.9°C BP: m/z 193.0000 Int. 54.1398 LV 0.00
 (1194) - (1199) [coeff. 1.00]



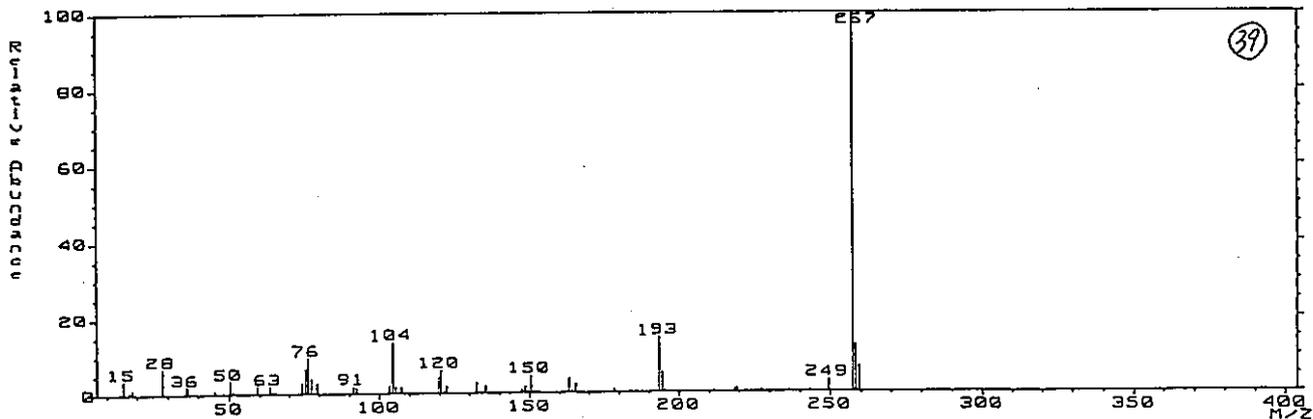
MASS SPECTRUM Data File: OE090K:17 30-SEP-96 10:43
 Splitless# OK-T401688
 GC 176.9c BP: m/z 221.0000 Int. 291.8215 LV 0.00
 Scan# (1255) - (1249) (coef. 1.00)



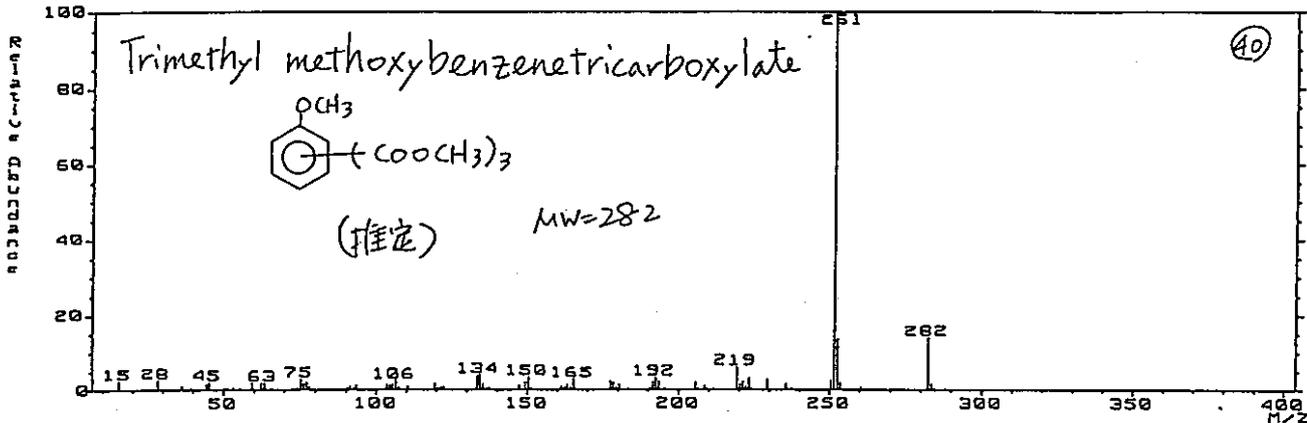
MASS SPECTRUM Data File: OE090K:17 30-SEP-96 10:43
 Splitless# OK-T401688
 GC 179.4c BP: m/z 221.0000 Int. 452.8325 LV 0.00
 Scan# (1272) - (1268) (coef. 1.00)



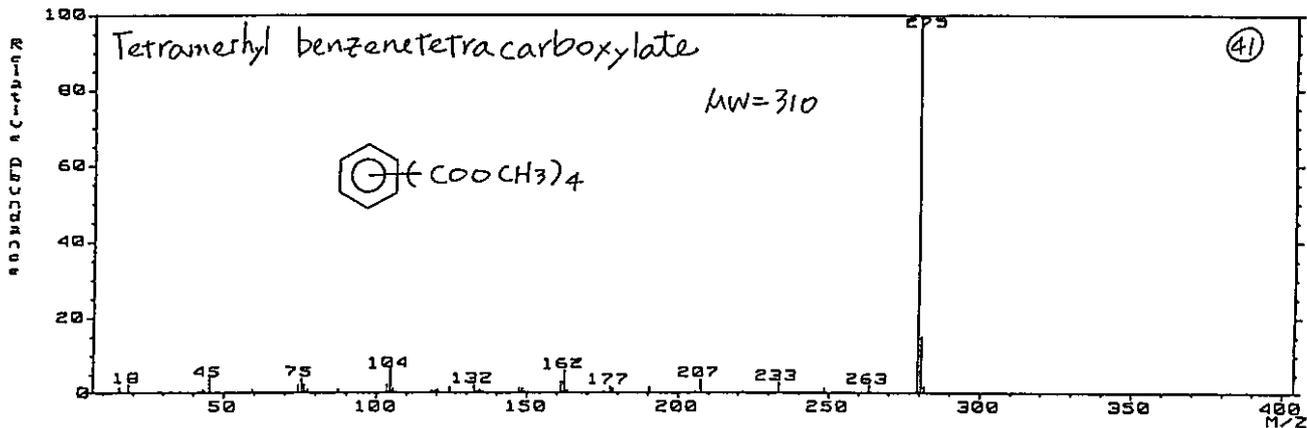
MASS SPECTRUM Data File: OE090K:17 30-SEP-96 10:43
 Splitless# OK-T401688
 GC 199.4c BP: m/z 257.0000 Int. 76.5381 LV 0.00
 Scan# (1406) - (1402) (coef. 1.00)



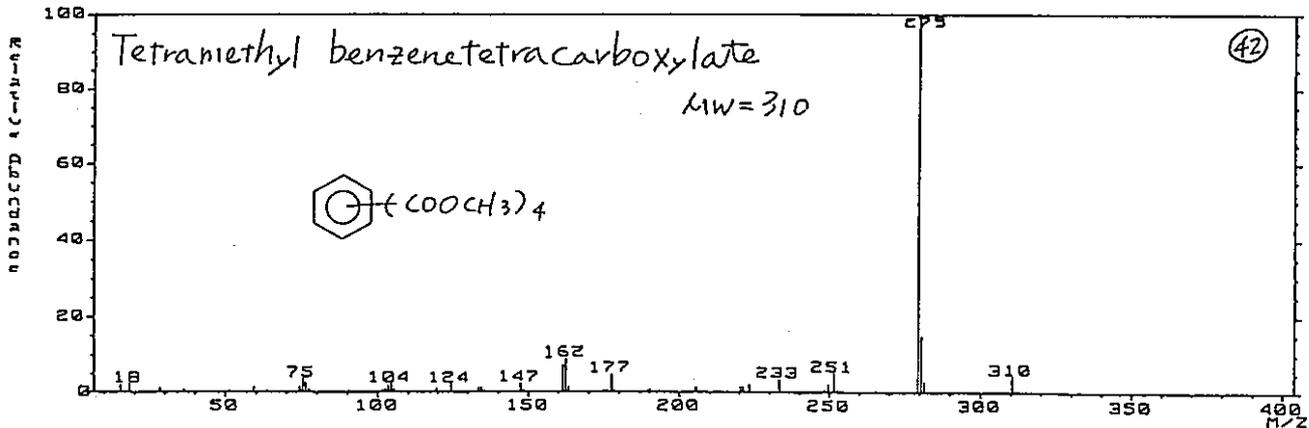
MASS SPECTRUM Data File: OE090K17 30-SEP-96 10:43
RT: 23.55 min BH/Zr-19-ME Splitless OK-T401688
Scan# (1437) - (1438) GC 204.2c BP: m/z 251.0000 Int. 86.6943 LV 0.00
[coef. 1.00]



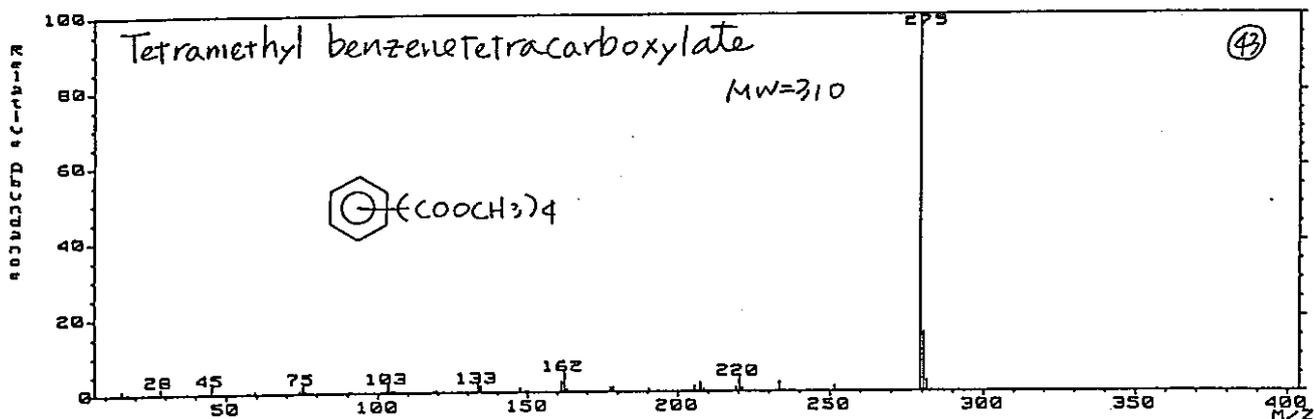
MASS SPECTRUM Data File: OE090K17 30-SEP-96 10:43
RT: 24.45 min BH/Zr-19-ME Splitless OK-T401688
Scan# (1487) - (1488) GC 211.9c BP: m/z 279.0000 Int. 227.3683 LV 0.00
[coef. 1.00]



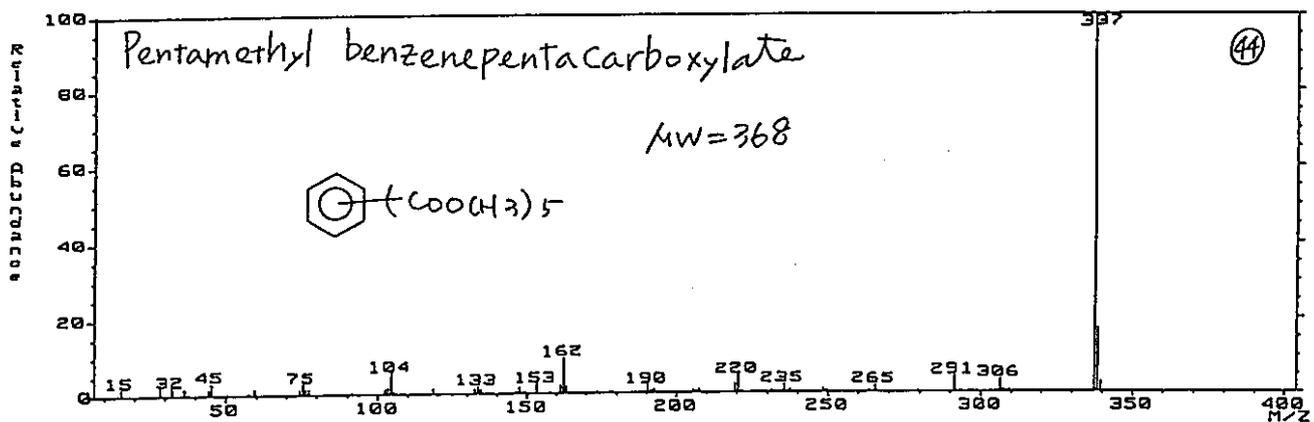
MASS SPECTRUM Data File: OE090K17 30-SEP-96 10:43
RT: 25.05 min BH/Zr-19-ME Splitless OK-T401688
Scan# (1507) - (1508) GC 214.9c BP: m/z 279.0000 Int. 213.2937 LV 0.00
[coef. 1.00]



MASS SPECTRUM Data File: 060906:17 30-SEP-96 10:43
 Sample: 19-ME Splitless OK-T401688
 GC 218.00 BP: m/z 279.0000 Int. 145.0227 LV 0.00
 Scan# (1592) - (1528) (Coef. 1.00)



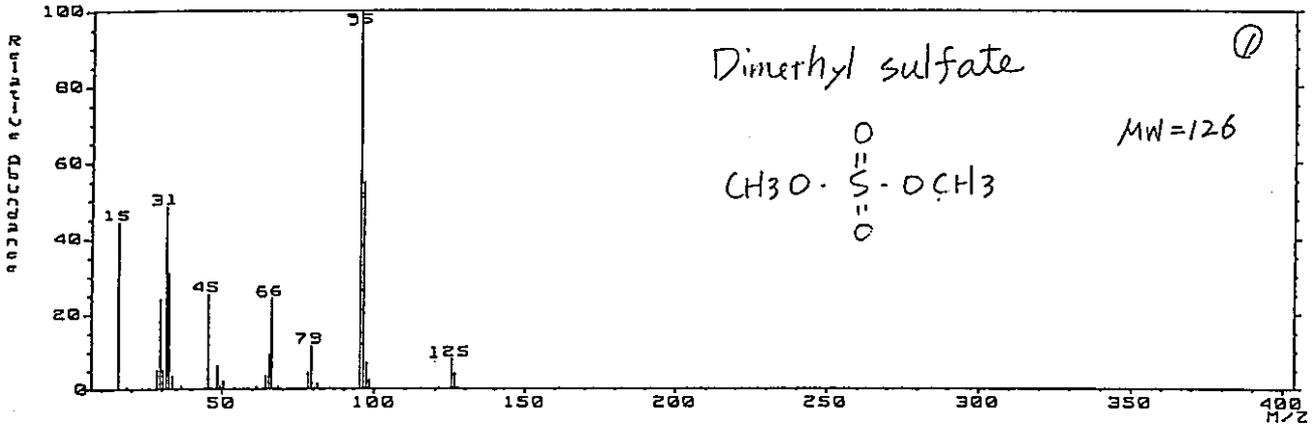
MASS SPECTRUM Data File: 060906:17 30-SEP-96 10:43
 Sample: 19-ME Splitless OK-T401688
 GC 243.00 BP: m/z 337.0000 Int. 60.3210 LV 0.00
 Scan# (1685) - (1685) (Coef. 1.00)



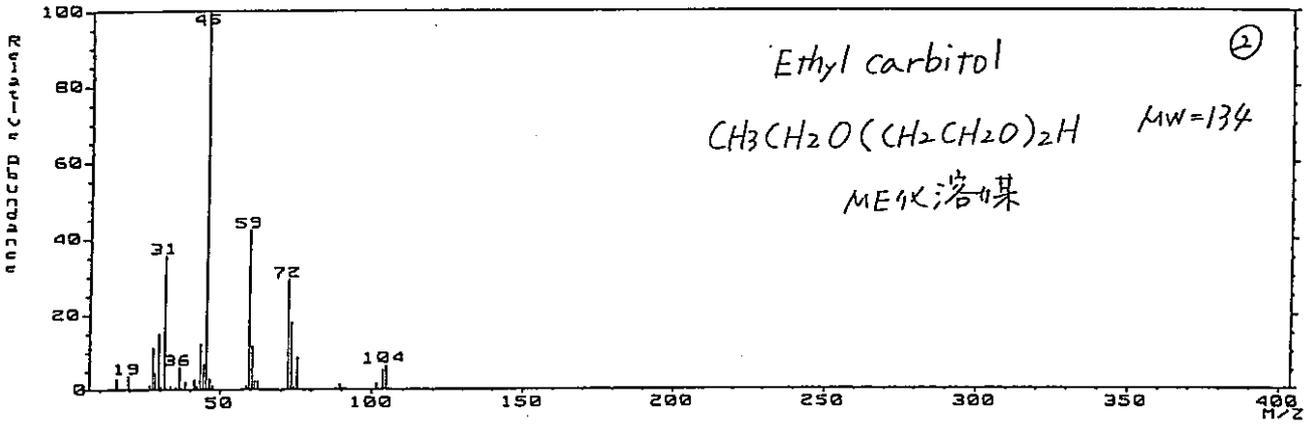
参考資料-5

AH (Zr) 試験, 1095d 浸出液GC/MS マススペクトル 解析データ No.1~No.9

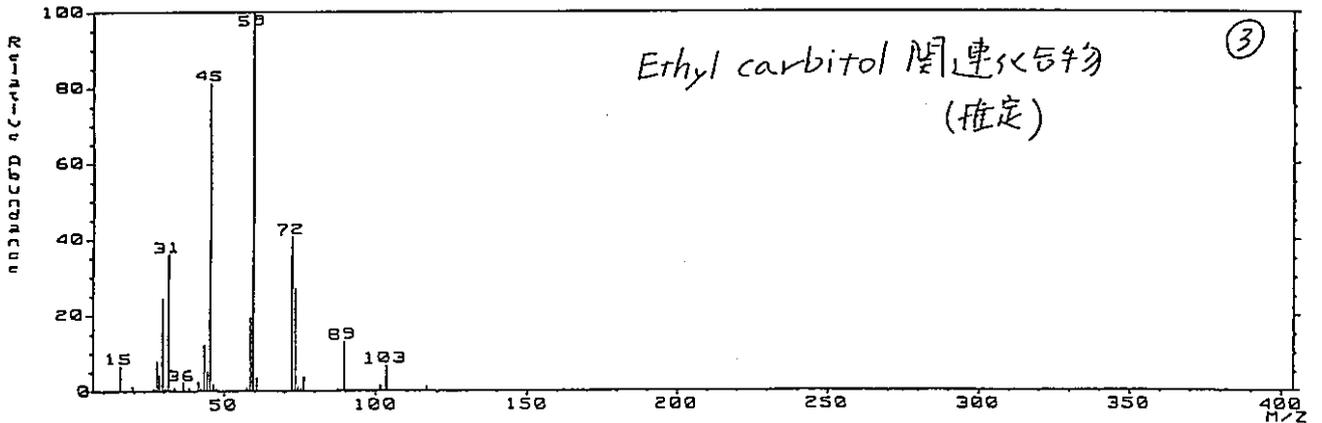
MASS SPECTRUM Data File: 0E090K;21 30-SEP-96 15:24
 Scan# (265) EI (61) (coeff. 1.00) Split 37.15 GC 59.0000 BP: m/z 95.0000 Int. 171.2159 LV 0.00



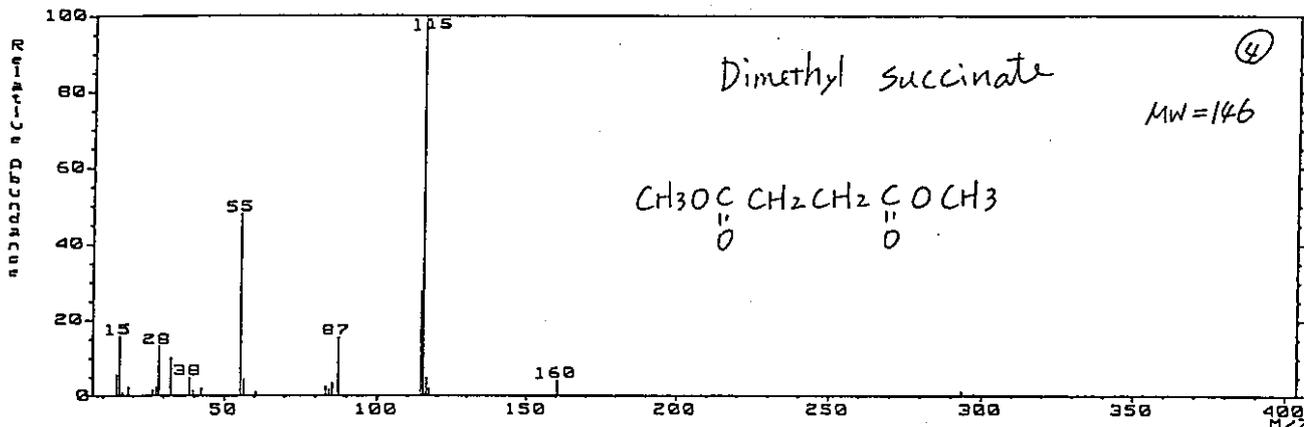
MASS SPECTRUM Data File: 0E090K;21 30-SEP-96 15:24
 Scan# (403) EI (414) (coeff. 1.00) Split 59.00 GC 59.0000 BP: m/z 45.0000 Int. 1031.2750 LV 0.00



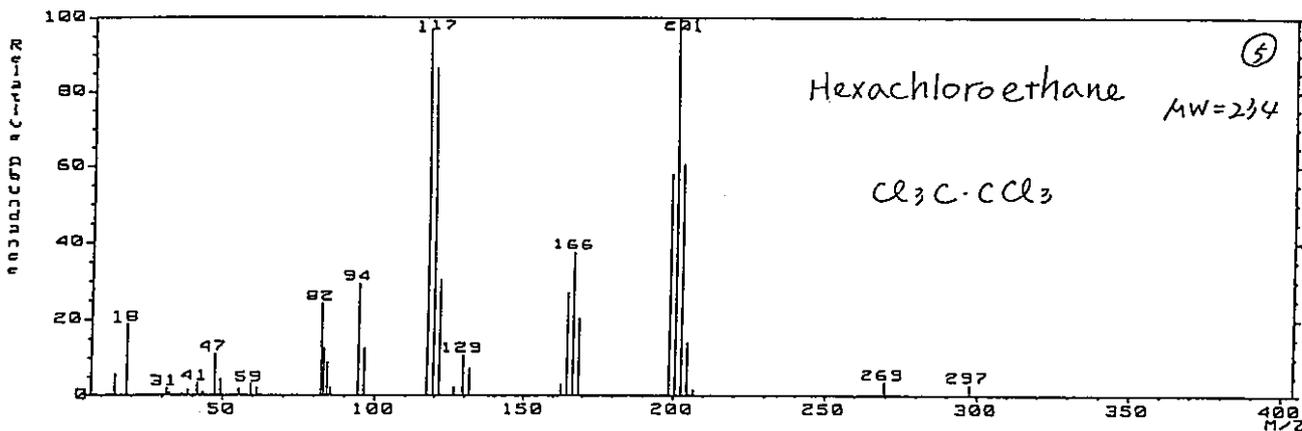
MASS SPECTRUM Data File: 0E090K;21 30-SEP-96 15:24
 Scan# (436) EI (430) (coeff. 1.00) Split 60.00 GC 59.0000 BP: m/z 59.0000 Int. 496.1385 LV 0.00



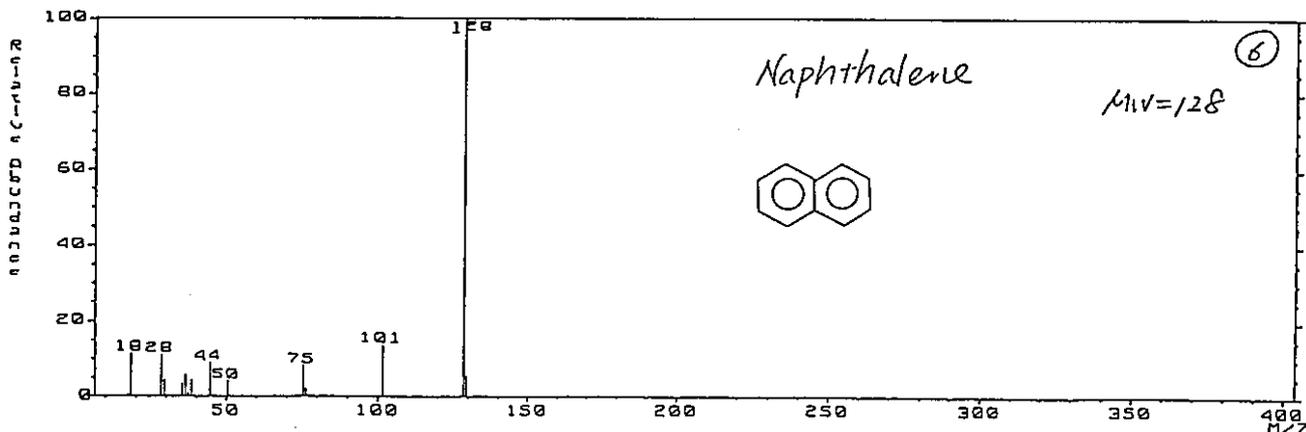
MASS SPECTRUM Data File: 06890K:21 30-SEP-96 15:24
 SPLIT: (Z) -19-ME SPLIT: 62.000 OK-T401688
 Scan# (400) (440) (440) (conf. 1.000) BP: m/z 115.0000 Int. 12.2512 LV 0.00



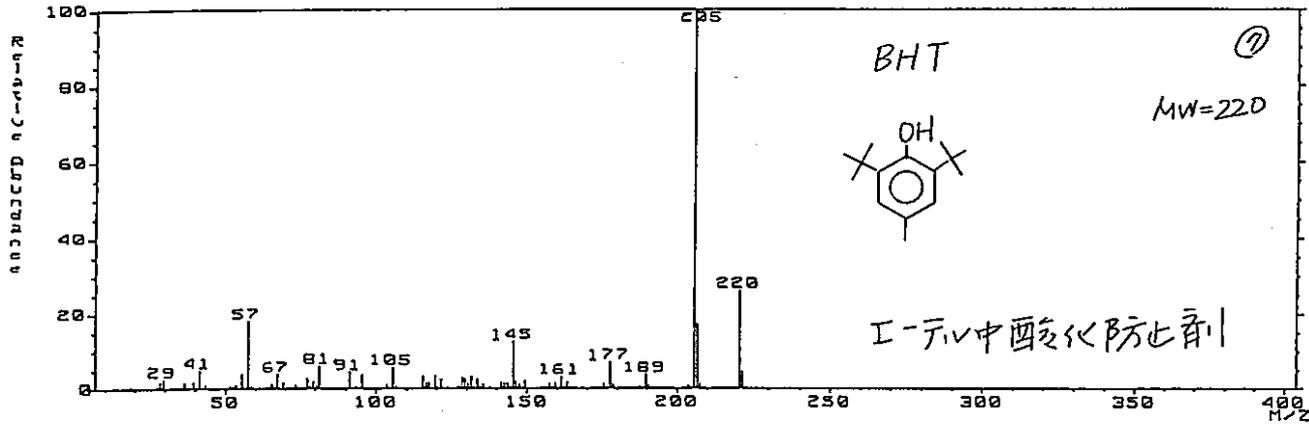
MASS SPECTRUM Data File: 06890K:21 30-SEP-96 15:24
 SPLIT: (Z) -19-ME SPLIT: 62.000 OK-T401688
 Scan# (700) (779) (779) (conf. 1.000) BP: m/z 200.0000 Int. 10.6979 LV 0.00



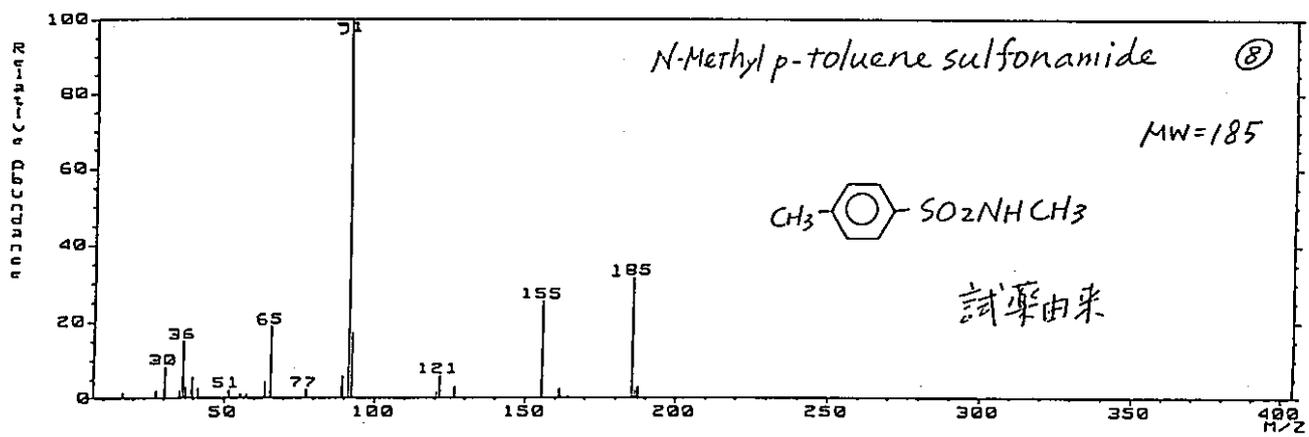
MASS SPECTRUM Data File: 06890K:21 30-SEP-96 15:24
 SPLIT: (Z) -19-ME SPLIT: 62.000 OK-T401688
 Scan# (700) (779) (779) (conf. 1.000) BP: m/z 128.0000 Int. 7.3836 LV 0.00



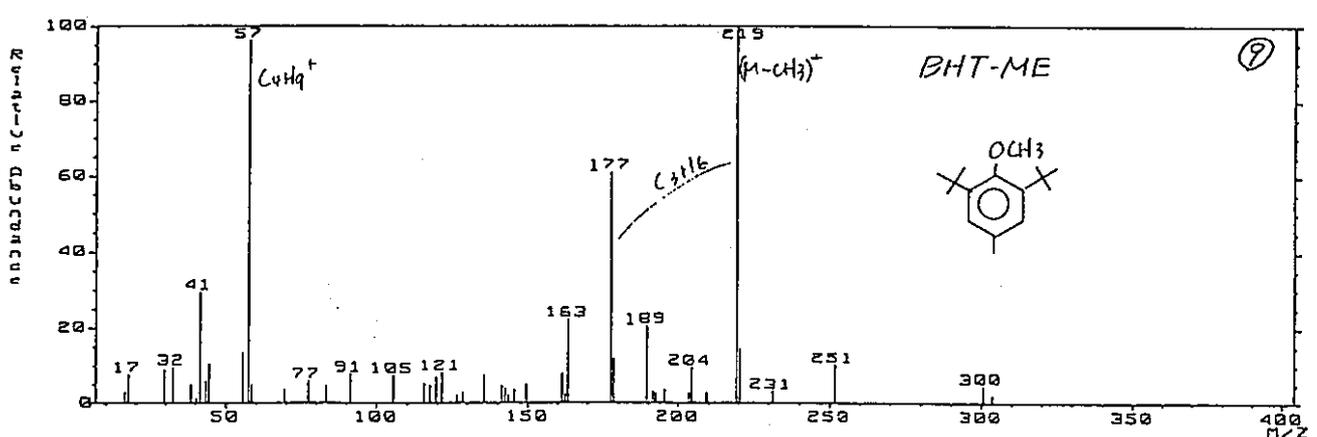
MASS SPECTRUM Data File: 0E090K:Z1 30-SEP-96 15:24
 SP111688 OK-T401688
 GC 137.60 BP: m/z 205.0000 Int. 238.8917 LV 0.00
 (1128) - (1125) [coeff. 1.00]



MASS SPECTRUM Data File: 0E090K:Z1 30-SEP-96 15:24
 SP111688 OK-T401688
 GC 137.60 BP: m/z 91.0000 Int. 9.3978 LV 0.00
 (1128) - (1125) [coeff. 1.00]



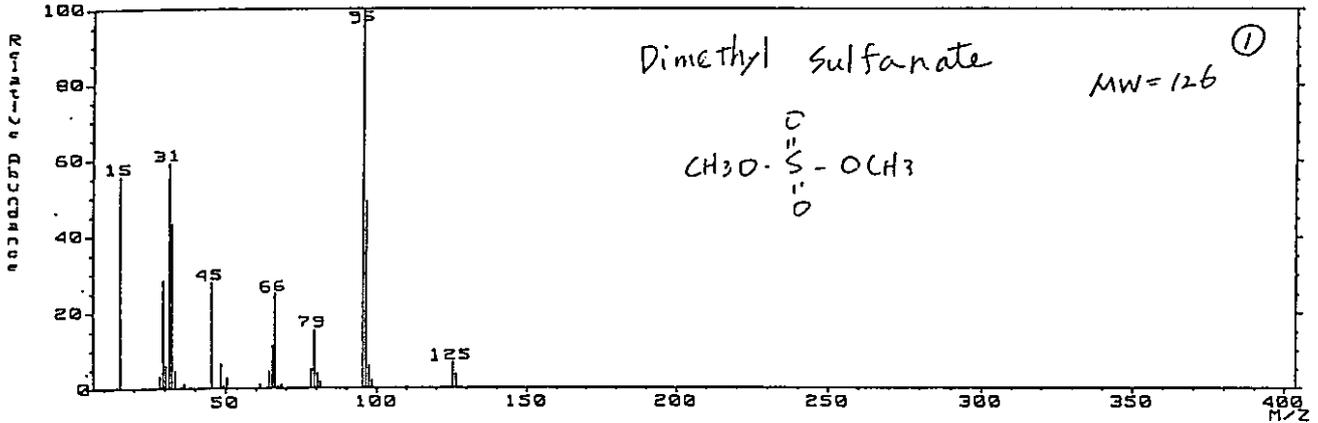
MASS SPECTRUM Data File: 0E090K:Z1 30-SEP-96 15:24
 SP111688 OK-T401688
 GC 165.60 BP: m/z 219.0000 Int. 7.6415 LV 0.00
 (1180) - (1175) [coeff. 1.00]



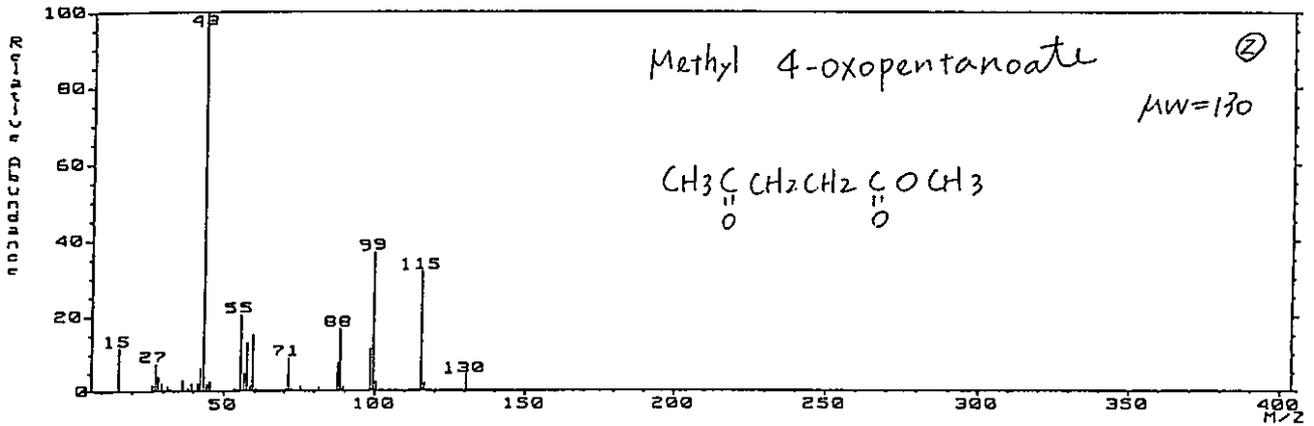
参考資料-6

AH (Ni) 試験, 1095d 浸出液GC/MS マススペクトル 解析データ No.1~No.15

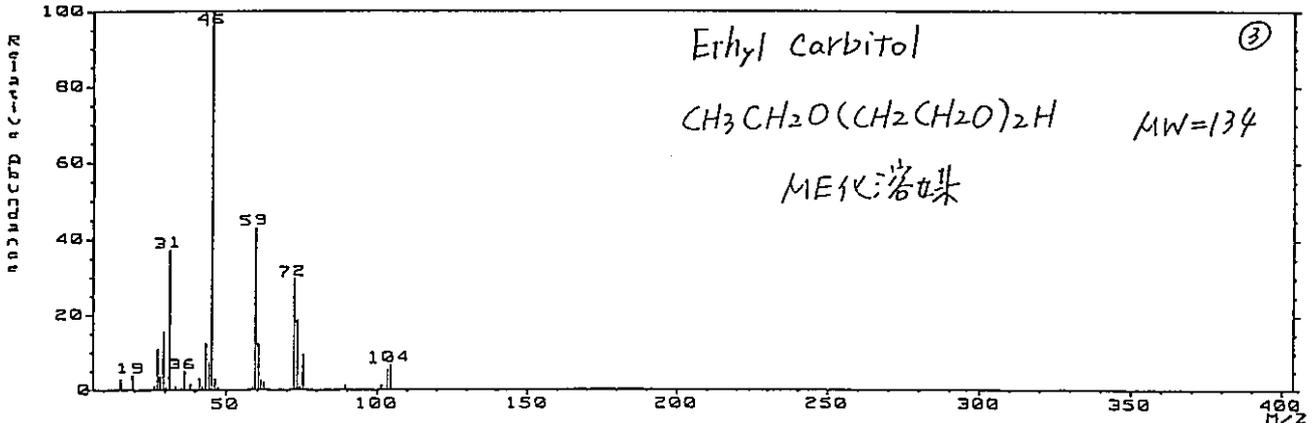
MASS SPECTRUM Data File: 06090K:20 30-SEP-96 11:32
 Split: 55.64 OK-T401688
 (400) (19-ME) GC 55.64 BP: m/z 95.0000 Int. 344.2385 LV 0.00
 (400) (19-ME) GC 55.64 BP: m/z 95.0000 Int. 344.2385 LV 0.00
 (400) (19-ME) GC 55.64 BP: m/z 95.0000 Int. 344.2385 LV 0.00



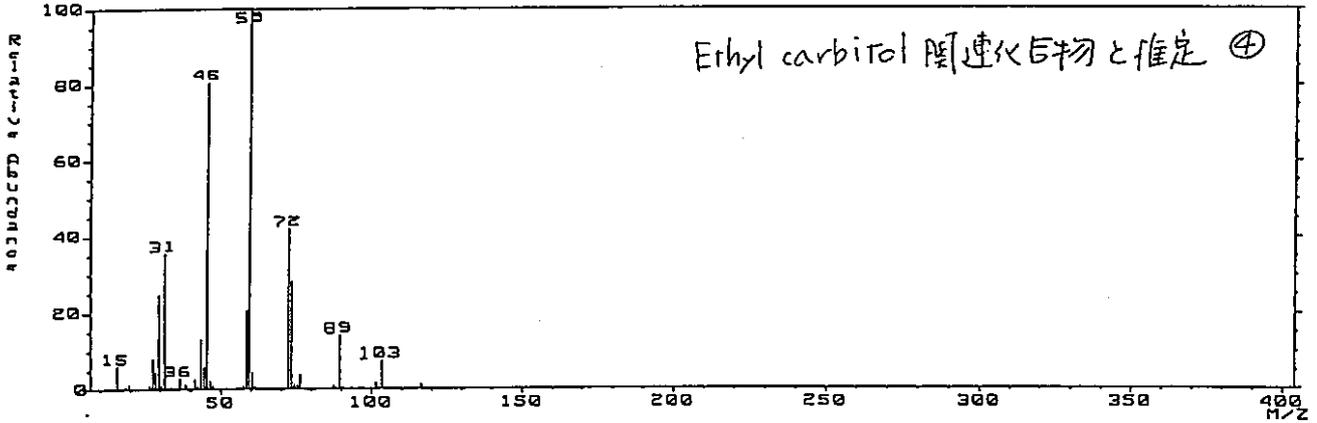
MASS SPECTRUM Data File: 06090K:20 30-SEP-96 11:32
 Split: 55.64 OK-T401688
 (400) (19-ME) GC 55.64 BP: m/z 43.0000 Int. 448.5539 LV 0.00
 (400) (19-ME) GC 55.64 BP: m/z 43.0000 Int. 448.5539 LV 0.00
 (400) (19-ME) GC 55.64 BP: m/z 43.0000 Int. 448.5539 LV 0.00



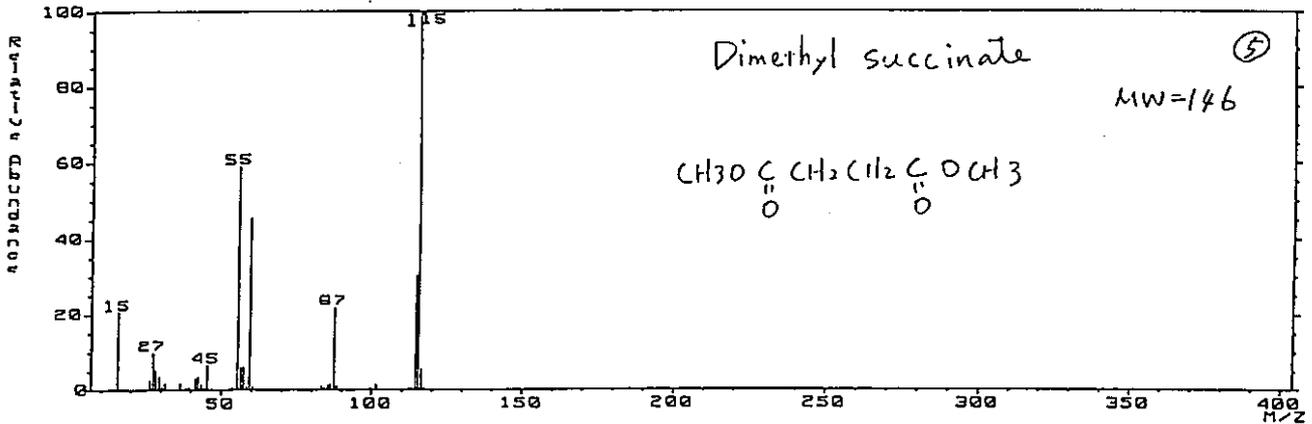
MASS SPECTRUM Data File: 06090K:20 30-SEP-96 11:32
 Split: 55.64 OK-T401688
 (426) (19-ME) GC 55.64 BP: m/z 45.0000 Int. 1566.8090 LV 0.00
 (426) (19-ME) GC 55.64 BP: m/z 45.0000 Int. 1566.8090 LV 0.00
 (426) (19-ME) GC 55.64 BP: m/z 45.0000 Int. 1566.8090 LV 0.00



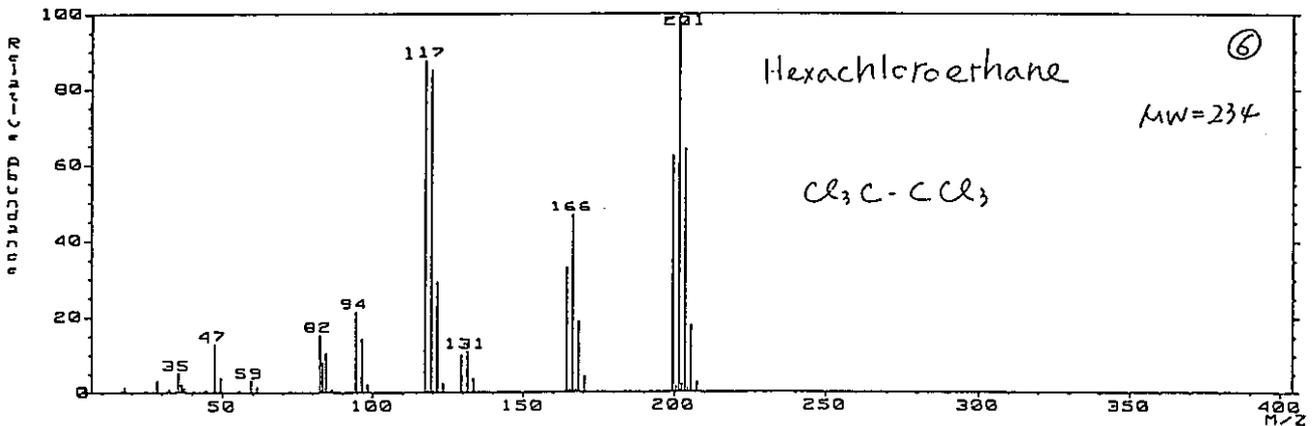
MASS SPECTRUM Data File: 06090K:20 30-SEP-96 11:32
 Split: 63.34 OK-T401600
 BP: m/z 59.0000 Int. 653.7360 LV 0.00
 Scan# (440) EI (449) [coeff. 1.00]



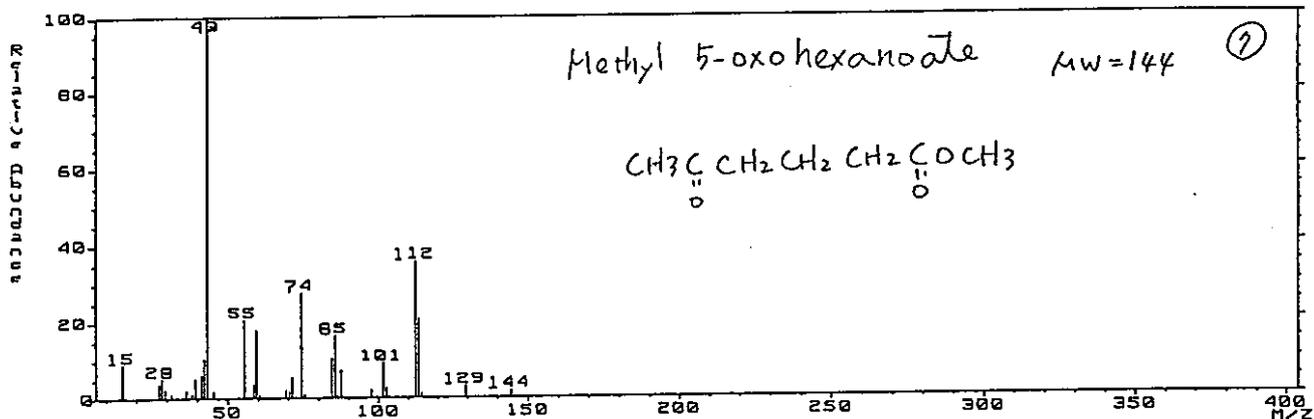
MASS SPECTRUM Data File: 06090K:20 30-SEP-96 11:32
 Split: 63.34 OK-T401600
 BP: m/z 115.0000 Int. 1171.0030 LV 0.00
 Scan# (457) EI (451) [coeff. 1.00]



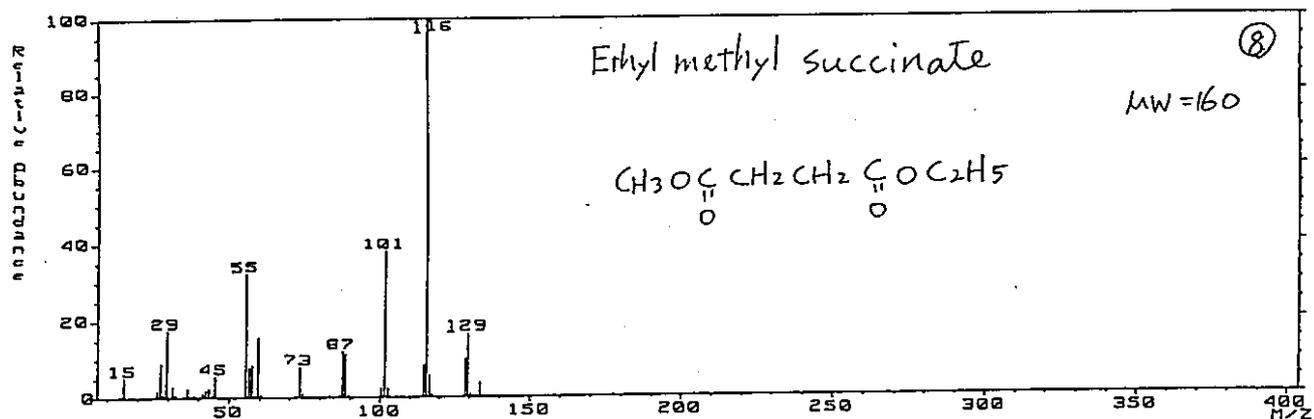
MASS SPECTRUM Data File: 06090K:20 30-SEP-96 11:32
 Split: 70.56 OK-T401600
 BP: m/z 201.0000 Int. 59.5886 LV 0.00
 Scan# (484) EI (501) [coeff. 1.00]



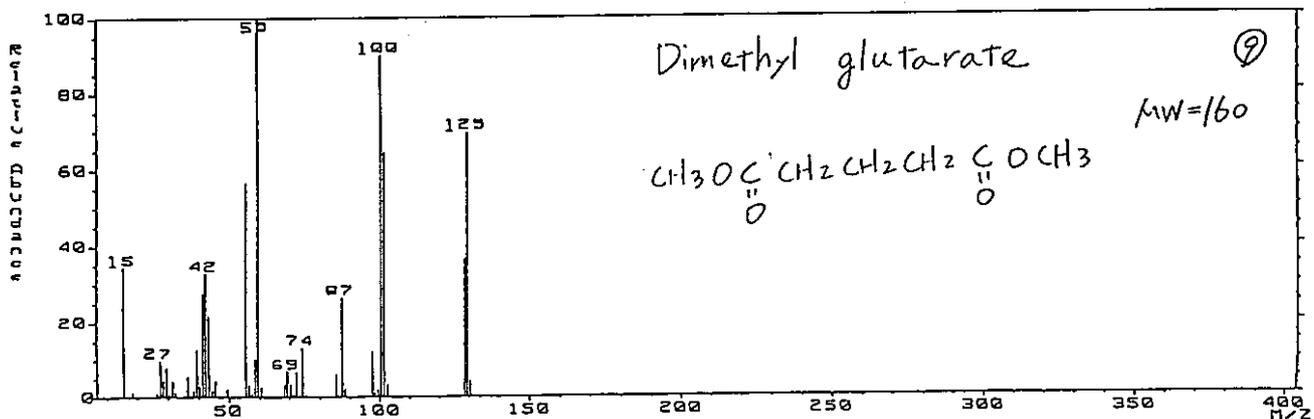
MASS SPECTRUM Data File: OEQ90K:20 30-SEP-96 11:32
 Sample: 19-ME Split: 10.00 OK-T401688
 Inj. # (573) (195) (conf. 1.00) BP: m/z 43.0000 Int. 74.6964 LV 0.00



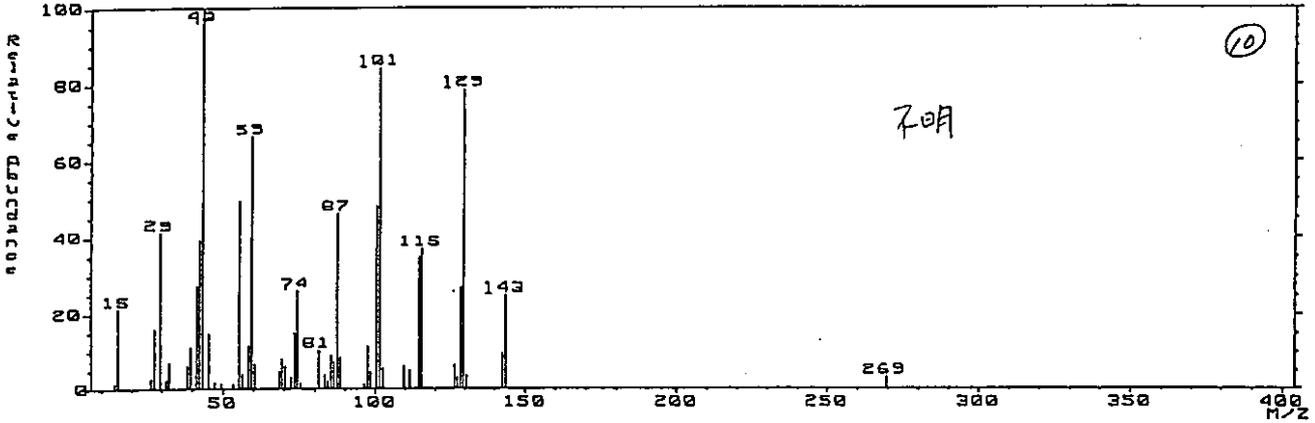
MASS SPECTRUM Data File: OEQ90K:20 30-SEP-96 11:32
 Sample: 19-ME Split: 10.00 OK-T401688
 Inj. # (578) (536) (conf. 1.00) BP: m/z 115.0000 Int. 100.5127 LV 0.00



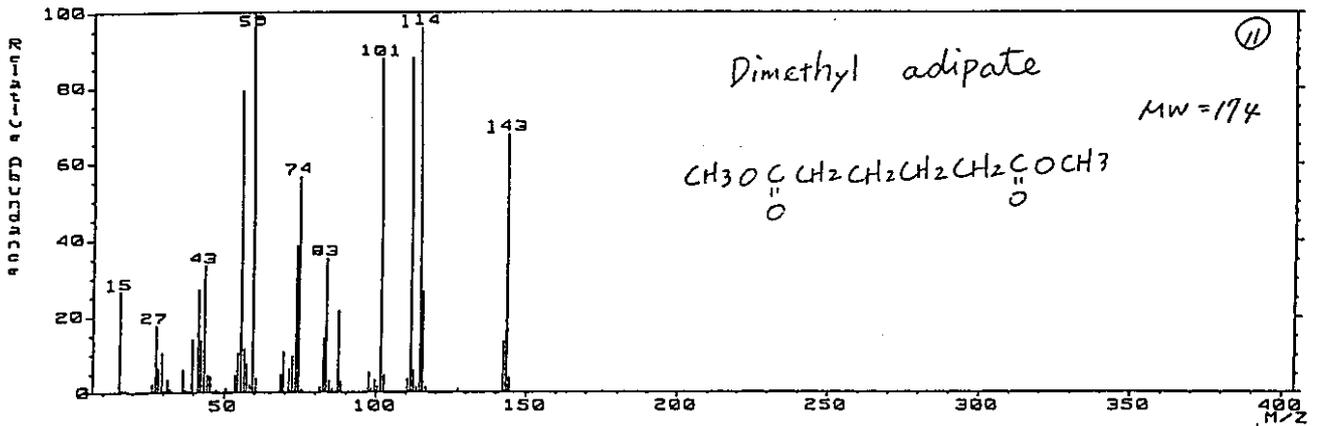
MASS SPECTRUM Data File: OEQ90K:20 30-SEP-96 11:32
 Sample: 19-ME Split: 10.00 OK-T401688
 Inj. # (574) (569) (conf. 1.00) BP: m/z 59.0000 Int. 205.6398 LV 0.00



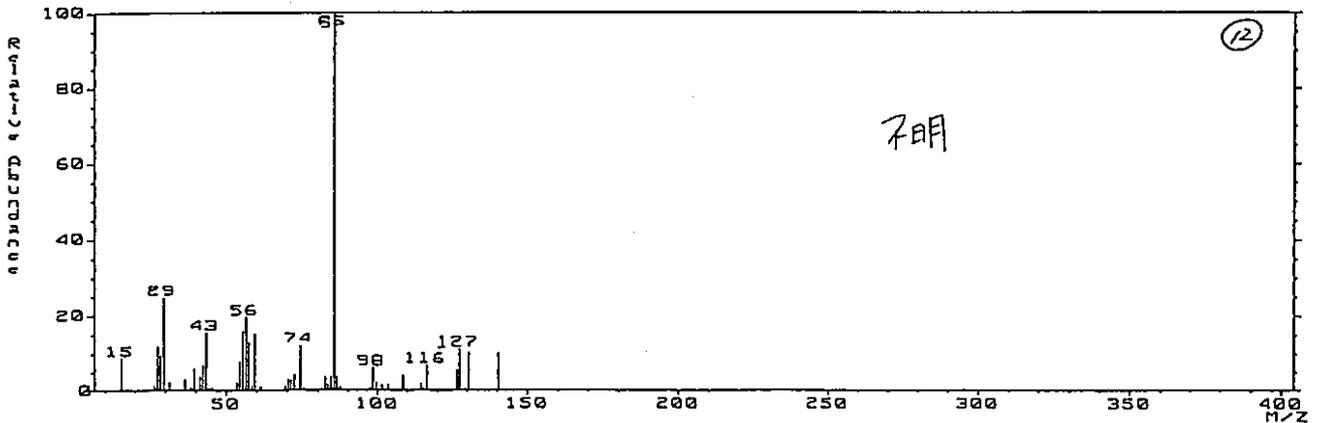
DATA FILE: 06090K120 30-SEP-96 11:32
 SPECTRUM Data File: 06090K120
 (759) - (794) (coef. 1.00) BP: m/z 43.0000 Int. 13.1858 LV 0.00



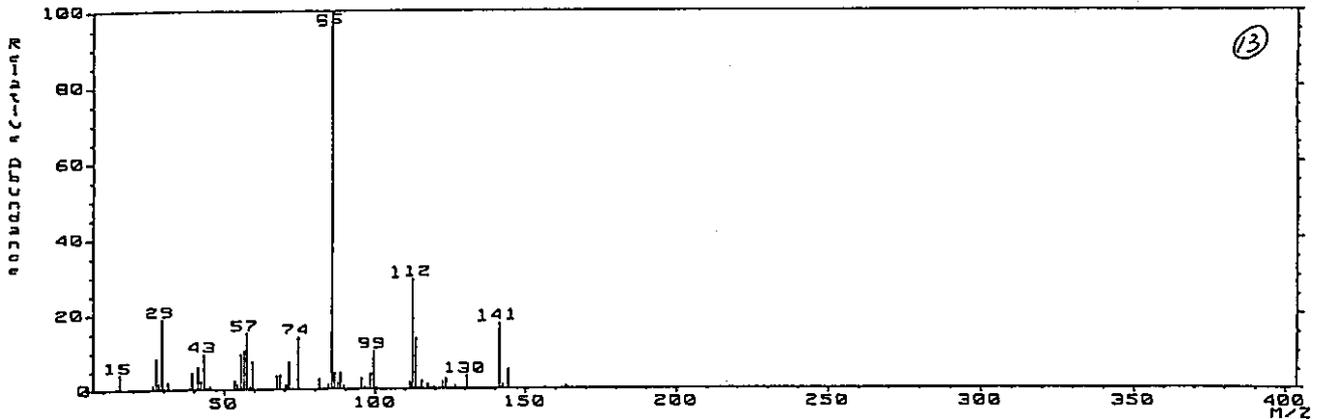
DATA FILE: 06090K120 30-SEP-96 11:32
 SPECTRUM Data File: 06090K120
 (694) - (691) (coef. 1.00) BP: m/z 59.0000 Int. 31.7704 LV 0.00



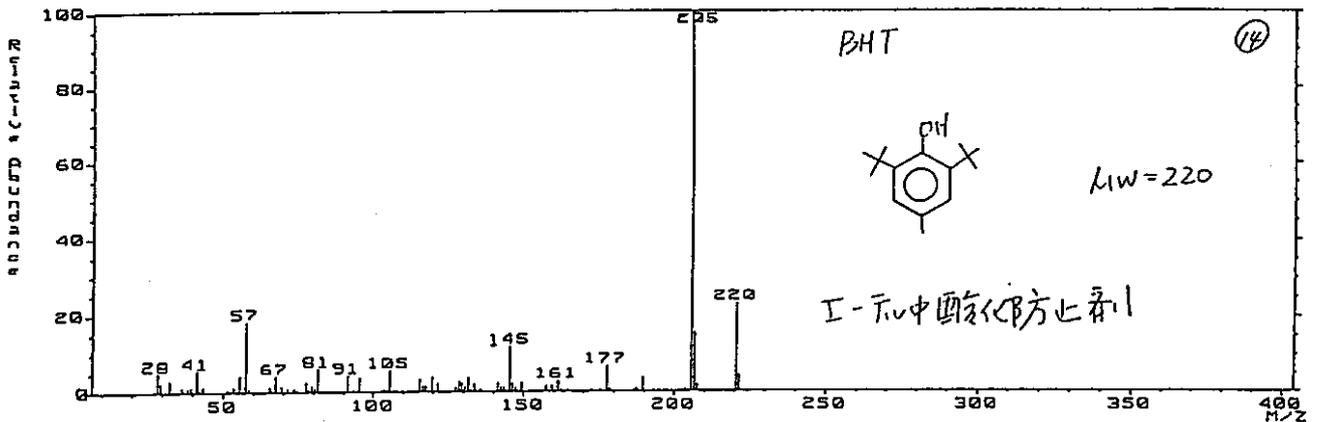
DATA FILE: 06090K120 30-SEP-96 11:32
 SPECTRUM Data File: 06090K120
 (759) - (794) (coef. 1.00) BP: m/z 85.0000 Int. 57.5729 LV 0.00



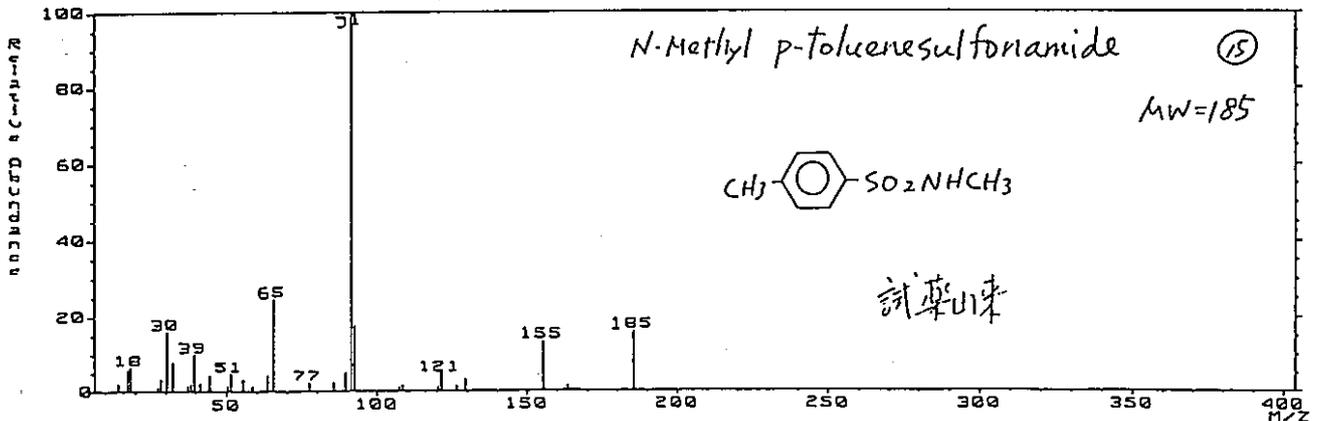
MASS SPECTRUM Data File: 0E090K:20 30-SEP-96 11:32
 RT: 19.19 (979) Split: OK-T401688
 BP: m/z 85.0000 Int. 64.5370 LV 0.00
 GC 136.16 (coeff. 1.00)



MASS SPECTRUM Data File: 0E090K:20 30-SEP-96 11:32
 RT: 19.19 (979) Split: OK-T401688
 BP: m/z 205.0000 Int. 100.3662 LV 0.00
 GC 137.16 (coeff. 1.00)



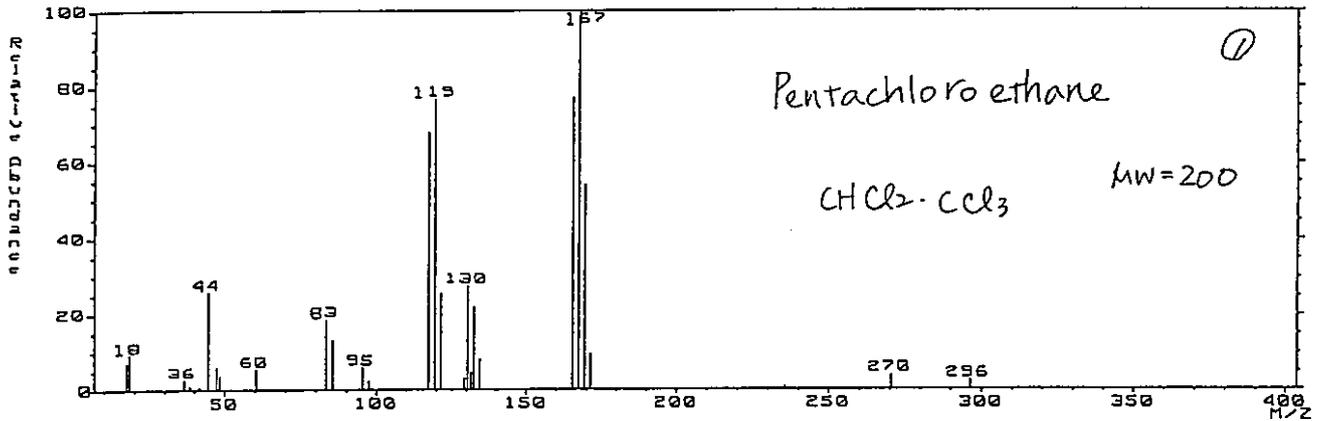
MASS SPECTRUM Data File: 0E090K:20 30-SEP-96 11:32
 RT: 19.49 (1131) Split: OK-T401688
 BP: m/z 91.0000 Int. 12.2085 LV 0.00
 GC 150.50 (coeff. 1.00)



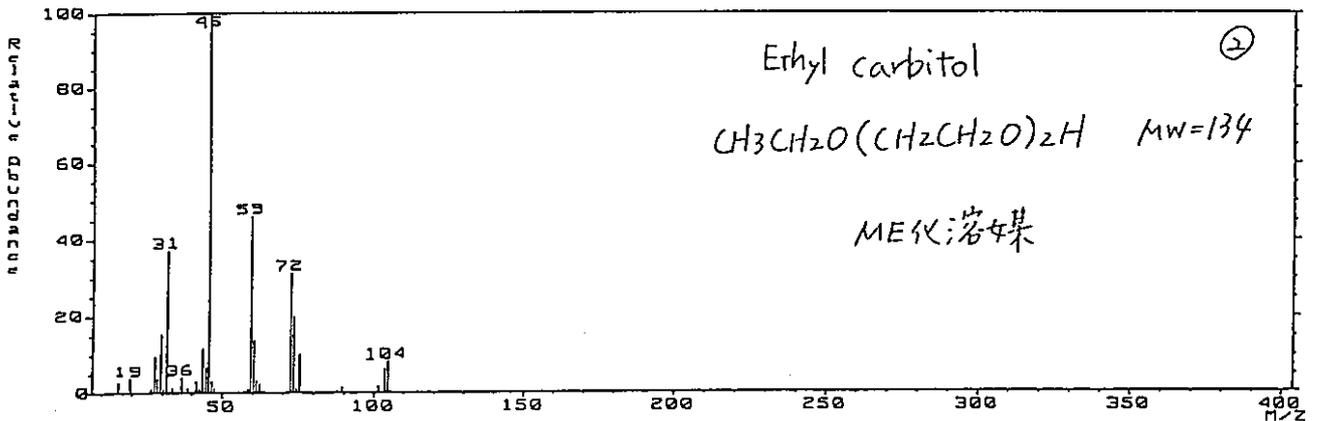
参考資料- 7

A CH試験, 730d 浸出液GC/MS マススペクトル 解析データ No.1~No.10

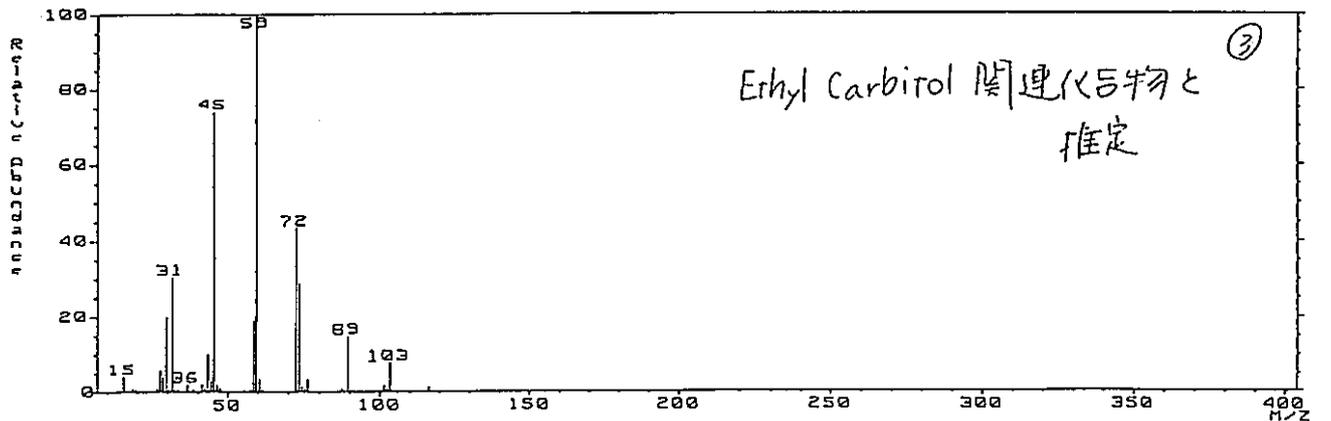
MASS SPECTRUM Data File: IEQ90K 27-SEP-96 14:58
 Sample: PNCN-16-ME Splitless GC 59.0000 BP: m/z 167.0000 Int. 8.0031 LV 0.00
 Scan# (425) (419) [coeff. 1.00]



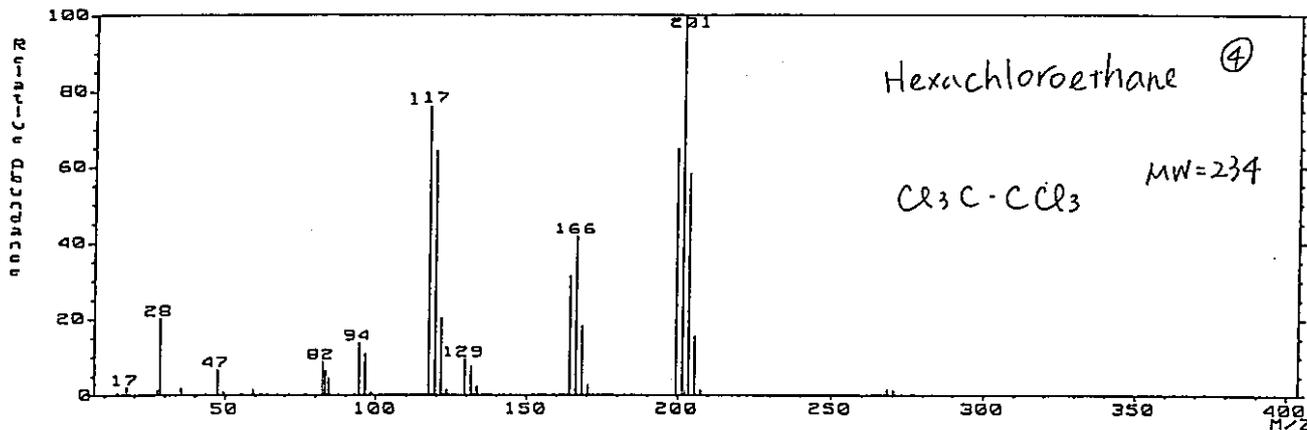
MASS SPECTRUM Data File: IEQ90K 27-SEP-96 14:58
 Sample: PNCN-16-ME Splitless GC 59.0000 BP: m/z 45.0000 Int. 1451.1000 LV 0.00
 Scan# (425) (419) [coeff. 1.00]



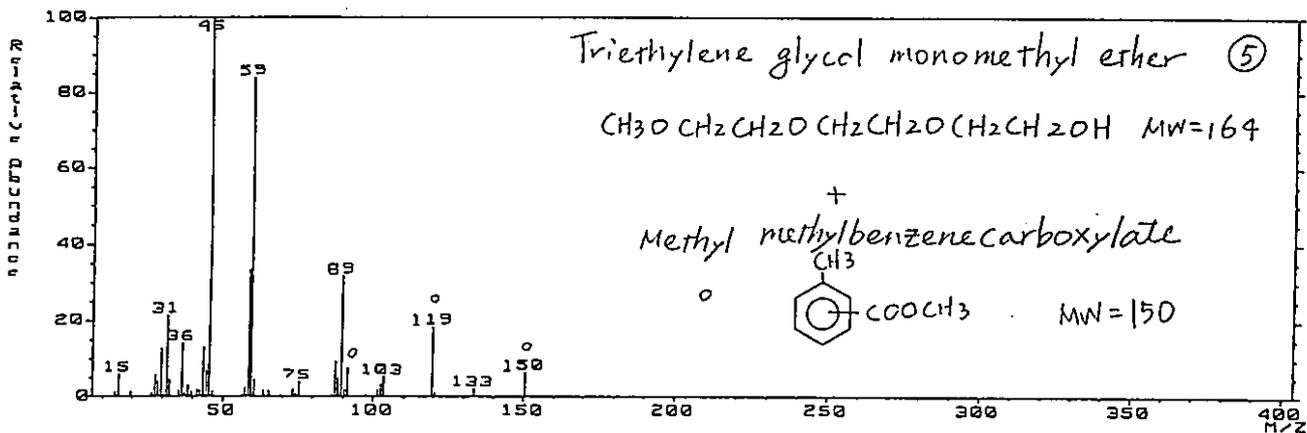
MASS SPECTRUM Data File: IEQ90K 27-SEP-96 14:58
 Sample: PNCN-16-ME Splitless GC 60.76 BP: m/z 59.0000 Int. 390.1039 LV 0.00
 Scan# (435) (439) [coeff. 1.00]



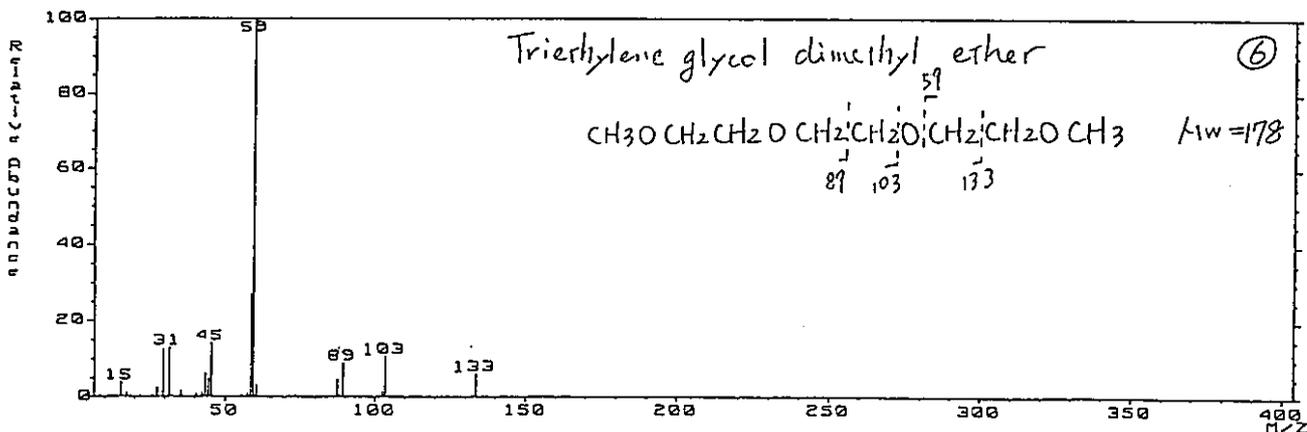
MASS SPECTRUM Data File: IE090K 27-SEP-96 14:58
 Split: ACN-16-ME Split: OK-T401688
 Scan# (502) EI (P5) GC 52.52 BP: m/z 201.0000 Int. 26.3198 LV 0.00
 (603) EI (P5) GC 52.52 BP: m/z 45.0000 Int. 45.3002 LV 0.00



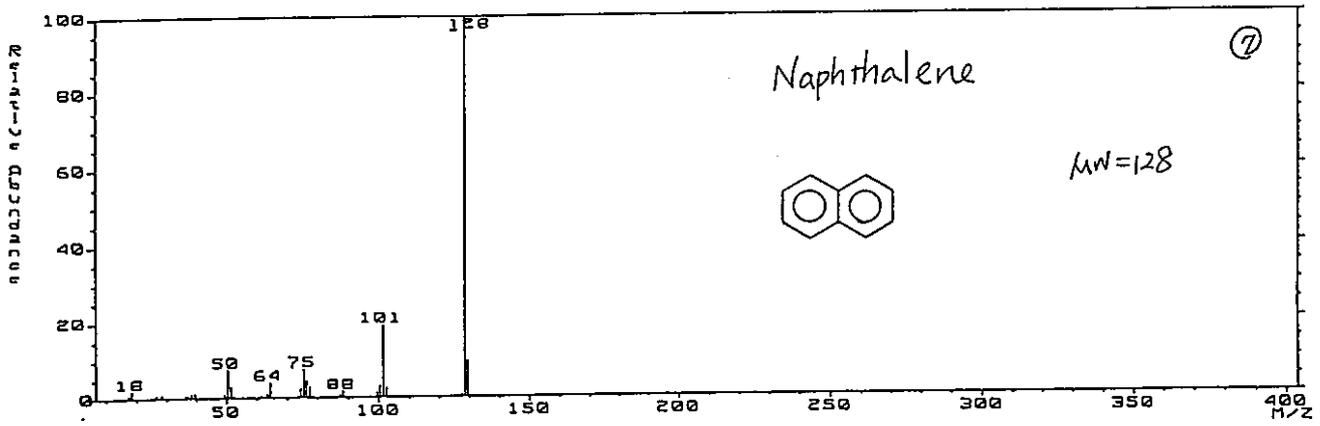
MASS SPECTRUM Data File: IE090K 27-SEP-96 14:58
 Split: ACN-16-ME Split: OK-T401688
 Scan# (603) EI (P5) GC 52.52 BP: m/z 45.0000 Int. 45.3002 LV 0.00



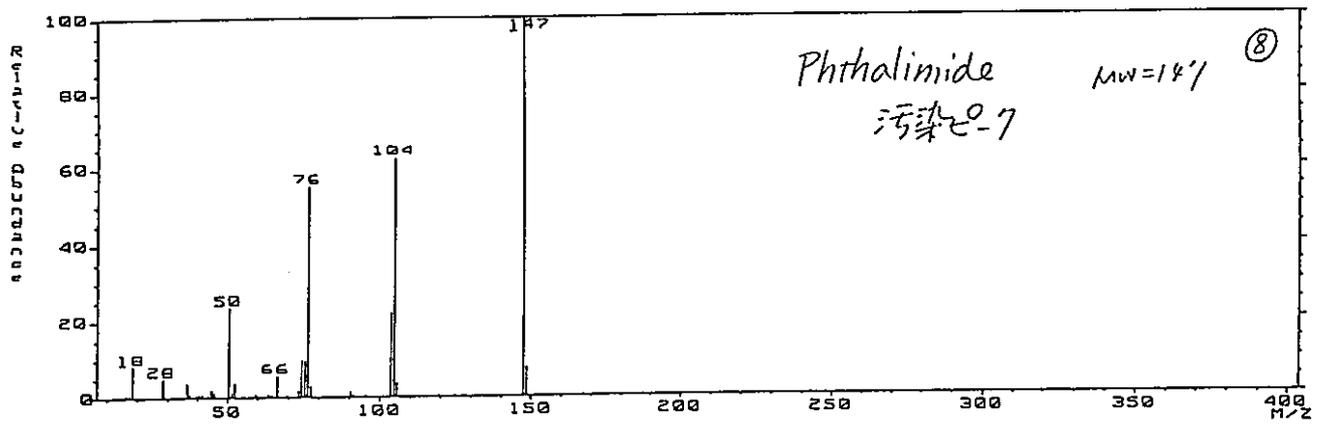
MASS SPECTRUM Data File: IE090K 27-SEP-96 14:58
 Split: ACN-16-ME Split: OK-T401688
 Scan# (679) EI (P5) GC 54.76 BP: m/z 59.0000 Int. 29.3457 LV 0.00



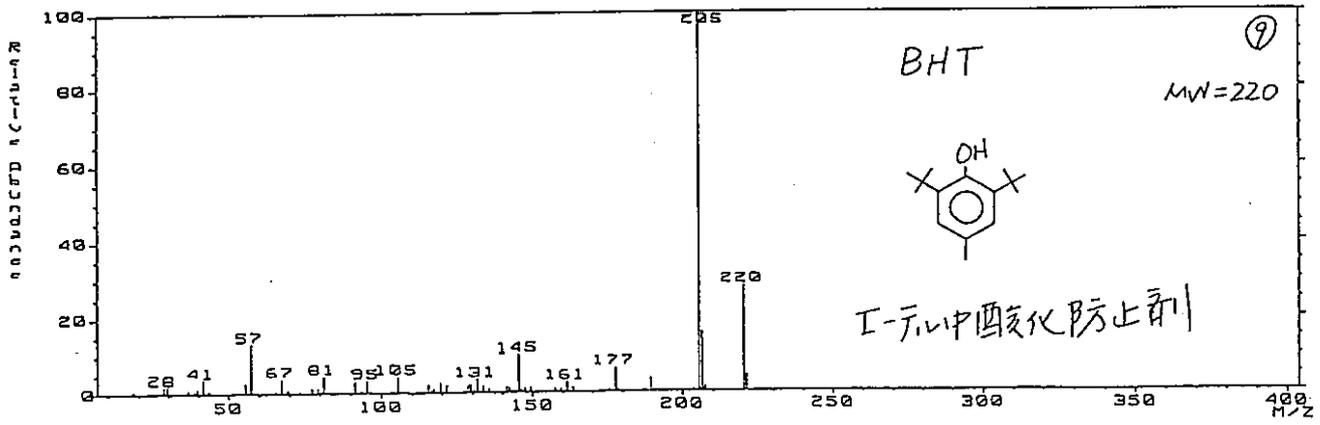
DATA FILE: IE090K 27-SEP-96 14:58
 SPECTRUM Splitless GC 128.0000 BP: 128.0000 Int. 127.8062 LV 0.00
 (781) EI (777) [coeff. 1.00]



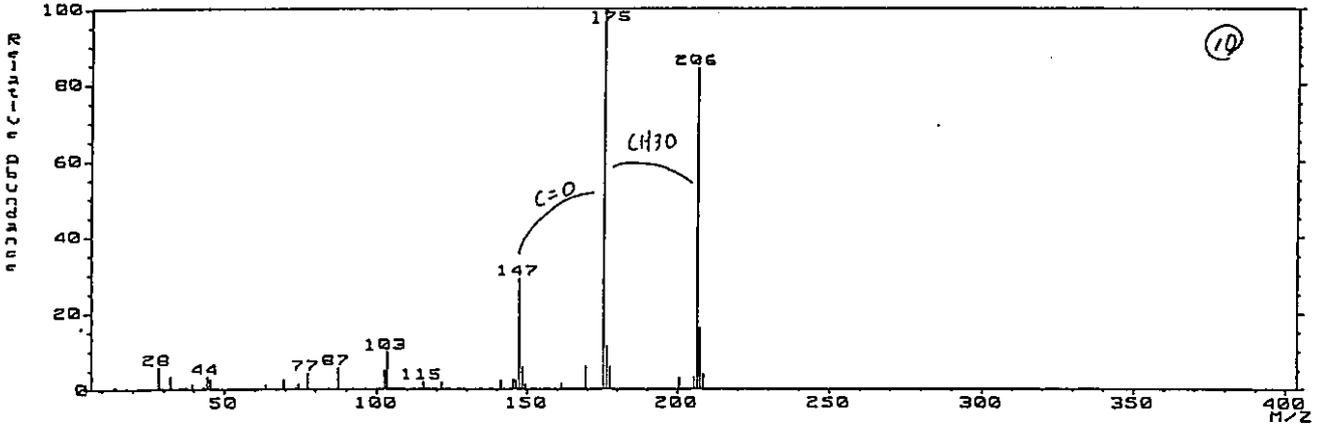
DATA FILE: IE090K 27-SEP-96 14:58
 SPECTRUM Splitless GC 147.0000 BP: 147.0000 Int. 33.8837 LV 0.00
 (921) EI (921) [coeff. 1.00]



DATA FILE: IE090K 27-SEP-96 14:58
 SPECTRUM Splitless GC 205.0000 BP: 205.0000 Int. 167.9444 LV 0.00
 (977) EI (977) [coeff. 1.00]



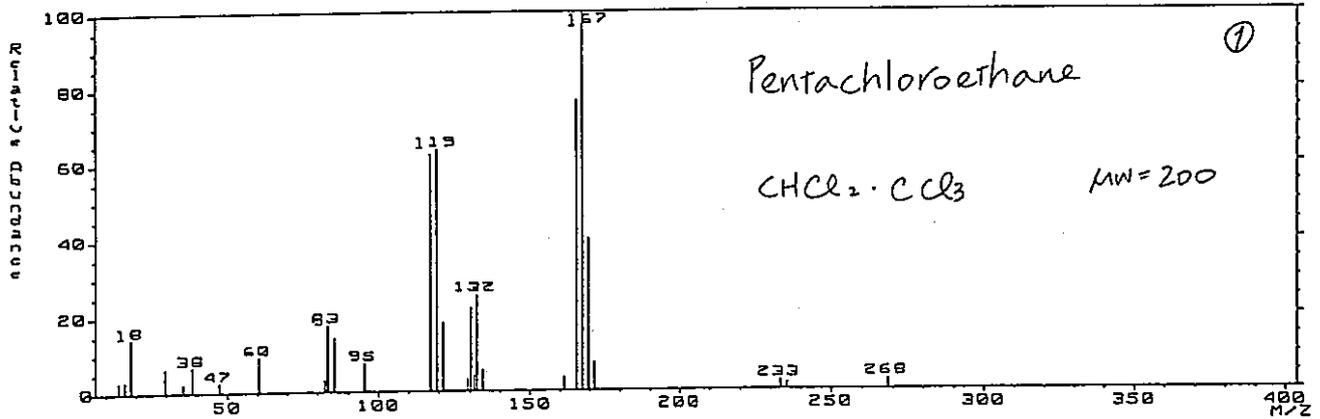
MASS SPECTRUM Data File: IES90K 27-SEP-96 14:58
SAMPLE: CN-16-ME Split 169.20c 1688
Scan# (1204) (1200) [conf: 1.00] m/z 175.0000 Int. 23.6434 LV 0.00



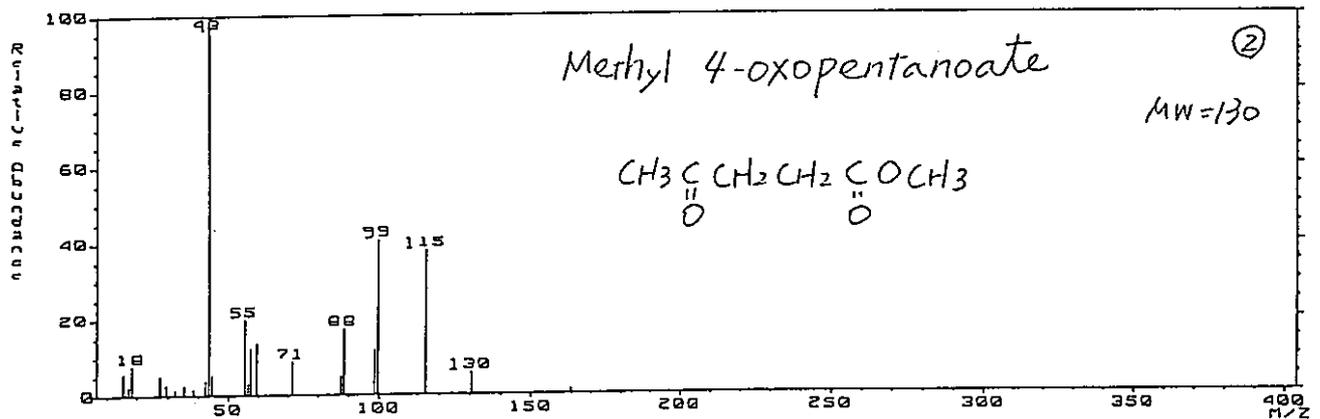
参考資料- 8

A C H試験, 1095d 浸出液GC/MS マススペクトル 解析データ No. 1~No. 35

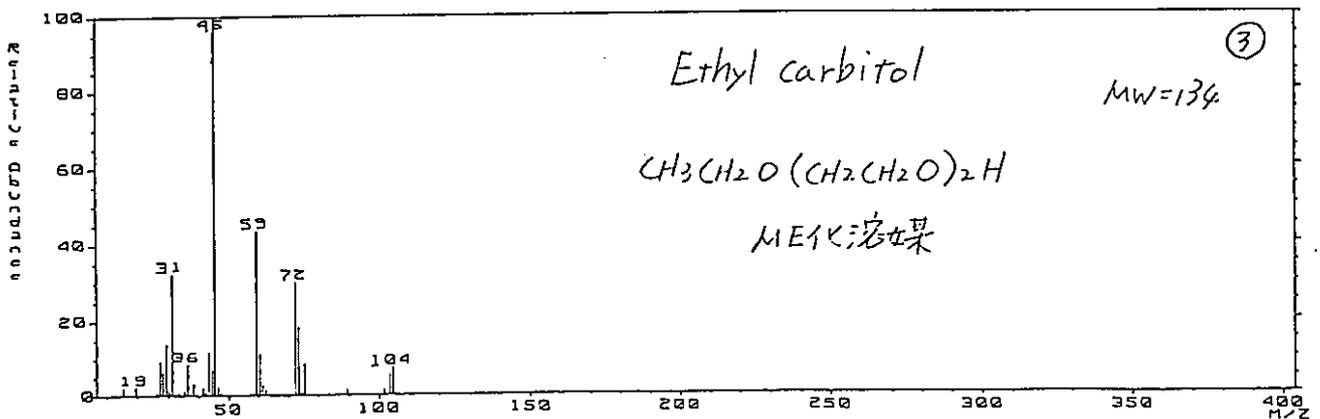
DATA FILE: OK030K:2 11-MAR-97 20:27
 SPECTRUM OK-T401600
 GC 52.400 BP: m/z 167.0000 Int. 6.9335 LV 0.00
 # (375) (375) (coeff. 1.00)



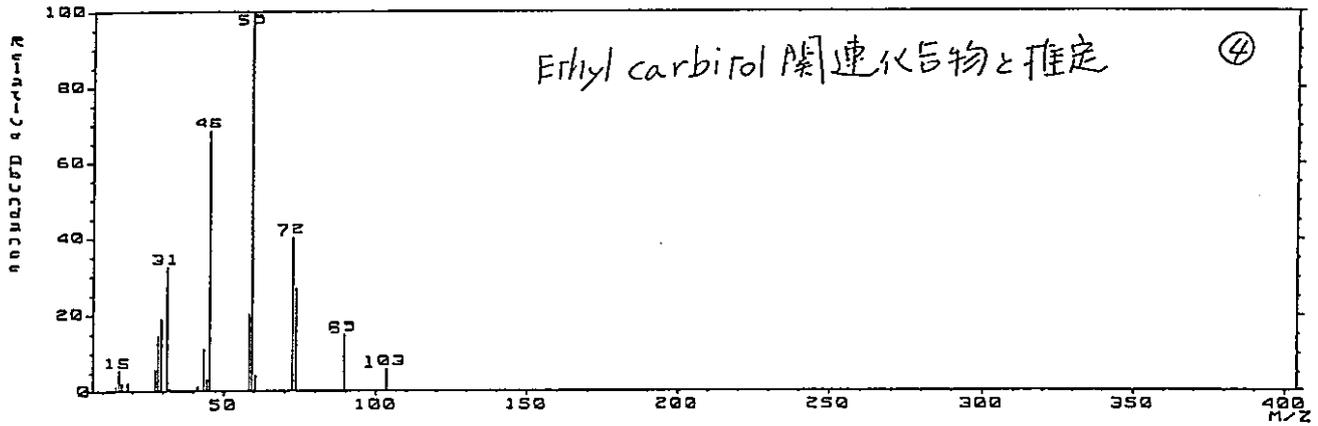
DATA FILE: OK030K:2 11-MAR-97 20:27
 SPECTRUM OK-T401600
 GC 54.600 BP: m/z 43.0000 Int. 11.8210 LV 0.00
 # (308) (308) (coeff. 1.00)



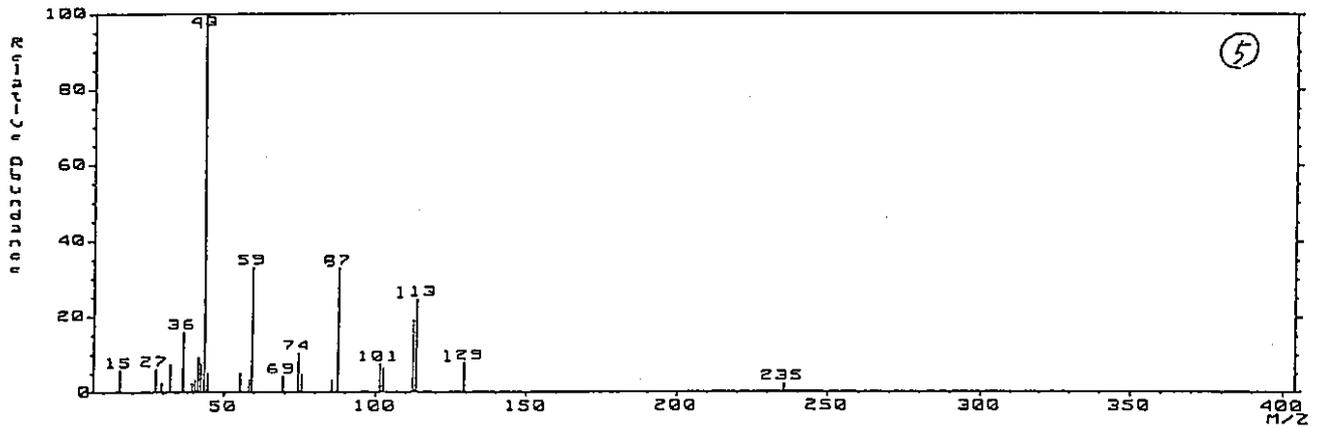
DATA FILE: OK030K:2 11-MAR-97 20:27
 SPECTRUM OK-T401600
 GC 57.700 BP: m/z 45.0000 Int. 249.2921 LV 0.00
 # (419) (405) (coeff. 1.00)



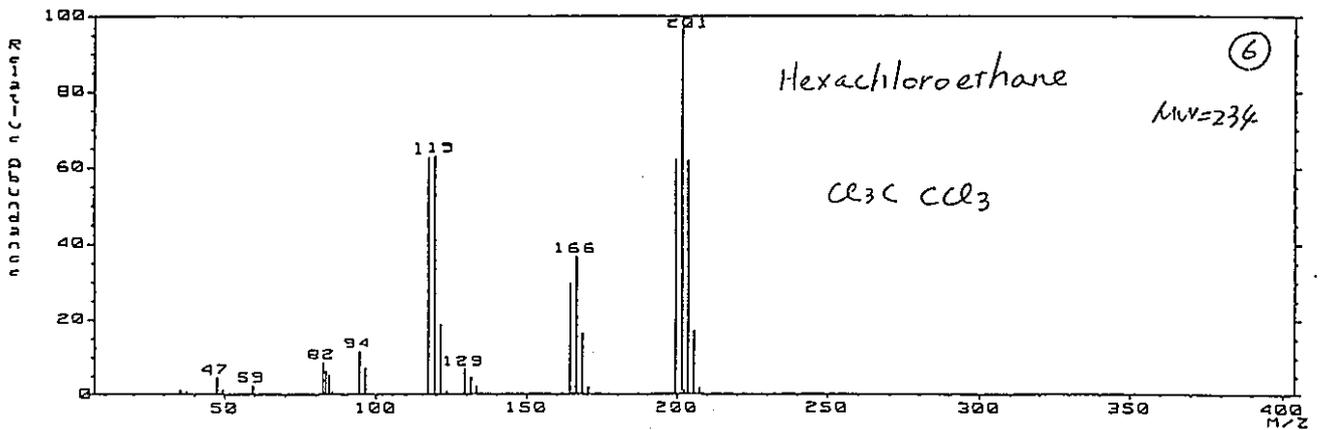
MASS SPECTRUM Data File: OKE030K:2 11-MAR-97 20:27
 Sample: INO-ME OK-T40160
 Scan # (422) (422) [ref. 1.00] BP: m/z 59.0000 Int. 11.3724 LV 0.00



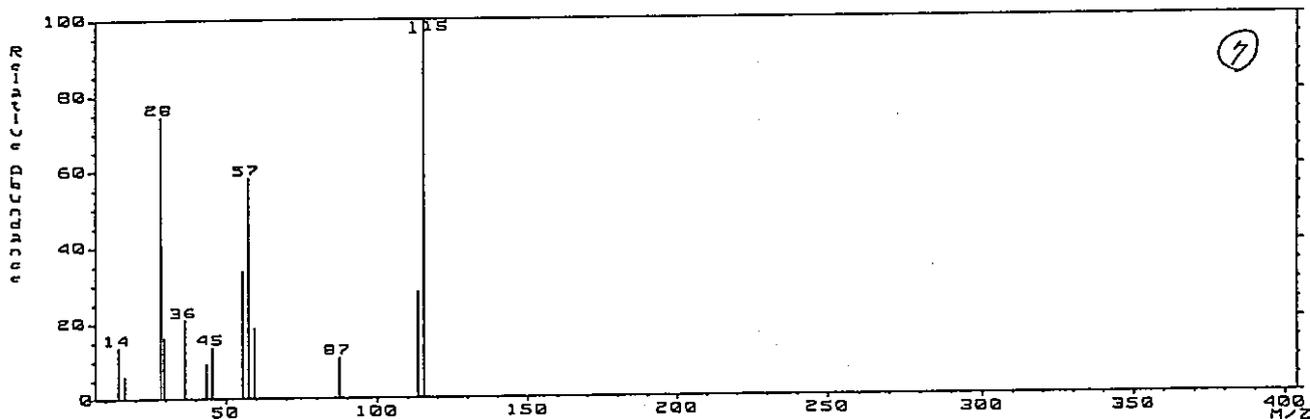
MASS SPECTRUM Data File: OKE030K:2 11-MAR-97 20:27
 Sample: INO-ME OK-T40160
 Scan # (422) (422) [ref. 1.00] BP: m/z 43.0000 Int. 8.1970 LV 0.00



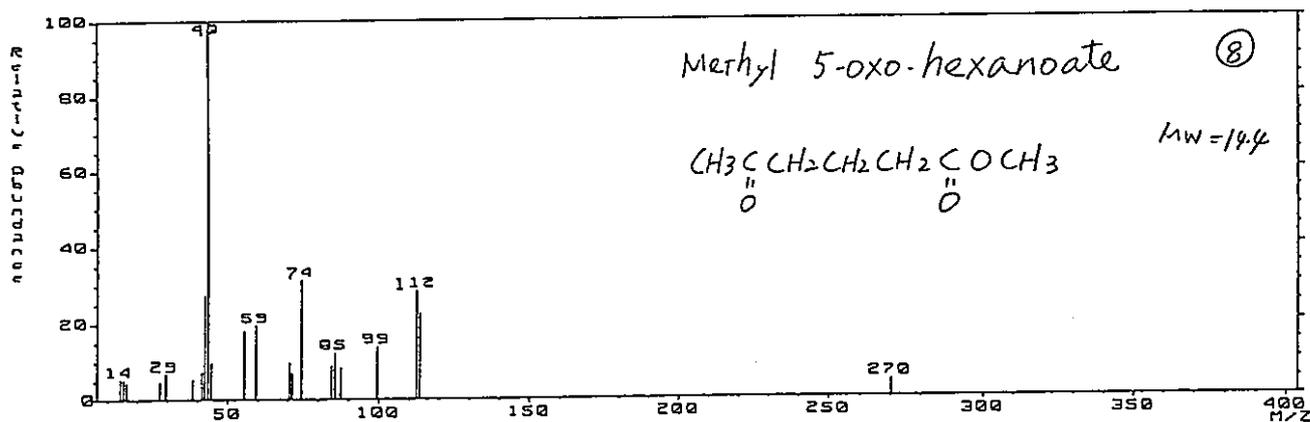
MASS SPECTRUM Data File: OKE030K:2 11-MAR-97 20:27
 Sample: INO-ME OK-T40160
 Scan # (489) (486) [ref. 1.00] BP: m/z 201.0000 Int. 19.9401 LV 0.00



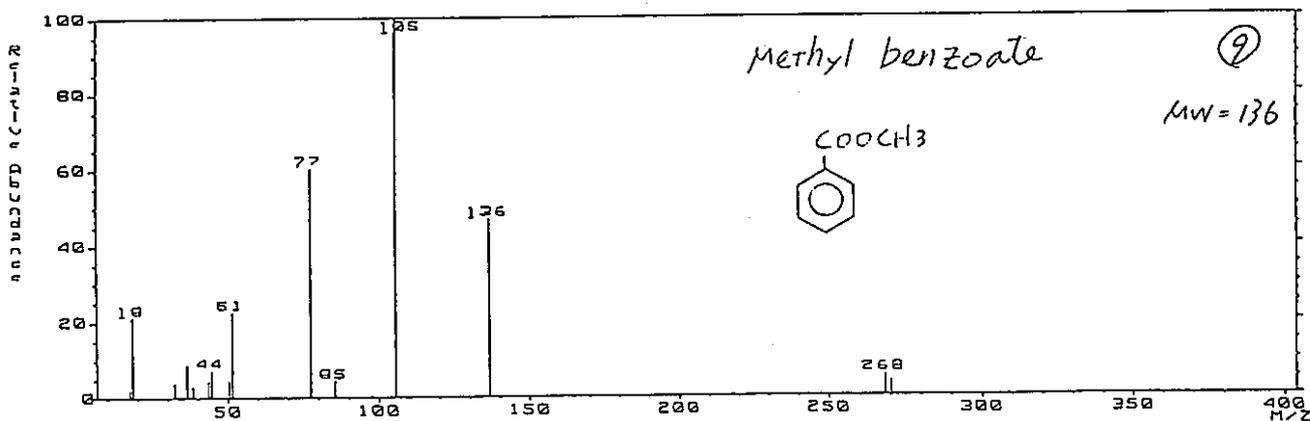
11-MAR-97 20:27
 Data File: OK030K:2
 GC-T401600
 BP: m/z 115.0000 Int. 3.4438 LV 0.00
 (S17) (507) (coef. 1.00)



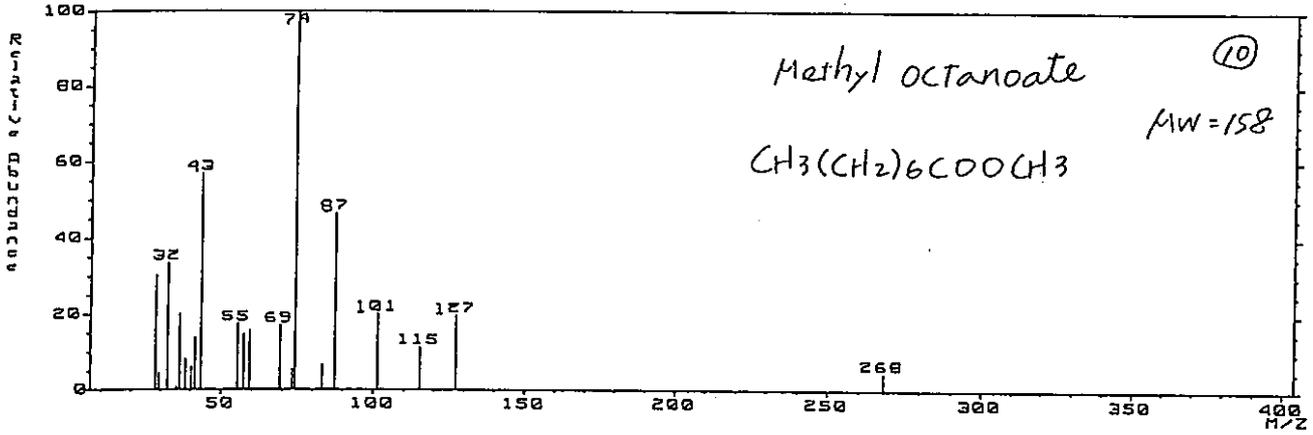
11-MAR-97 20:27
 Data File: OK030K:2
 GC-T401600
 BP: m/z 43.0000 Int. 4.4533 LV 0.00
 (S17) (507) (coef. 1.00)



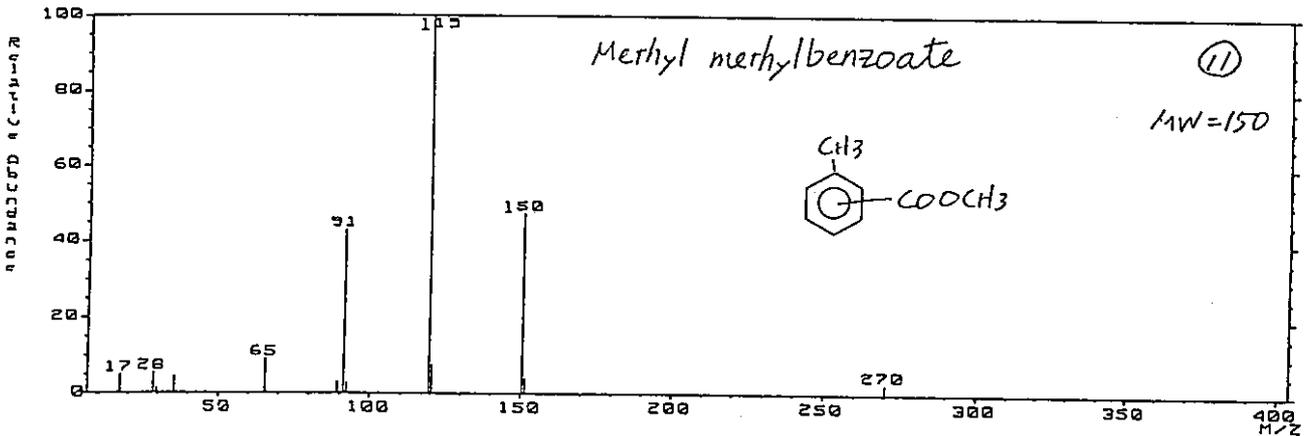
11-MAR-97 20:27
 Data File: OK030K:2
 GC-T401600
 BP: m/z 105.0000 Int. 5.2490 LV 0.00
 (S17) (517) (coef. 1.00)



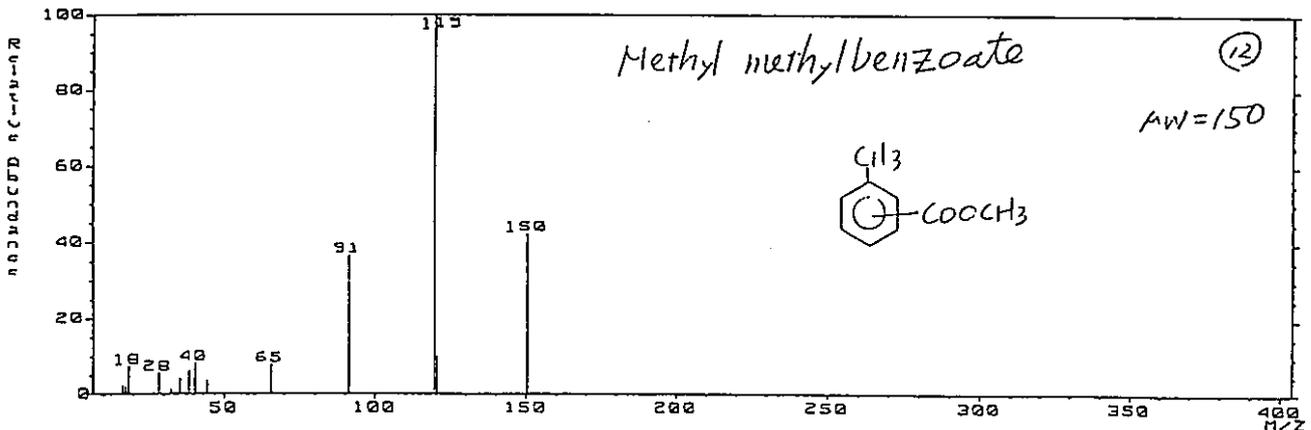
MASS SPECTRUM Data File: OKE030K12 11-MAR-97 20:27
 ST # 101 (5446) (5446) (5446) OK-T401688 BP: m/z 74.0000 Int. 3.6941 LV 0.00
 Scan # (546) (546) (546) (coef. 1.000)



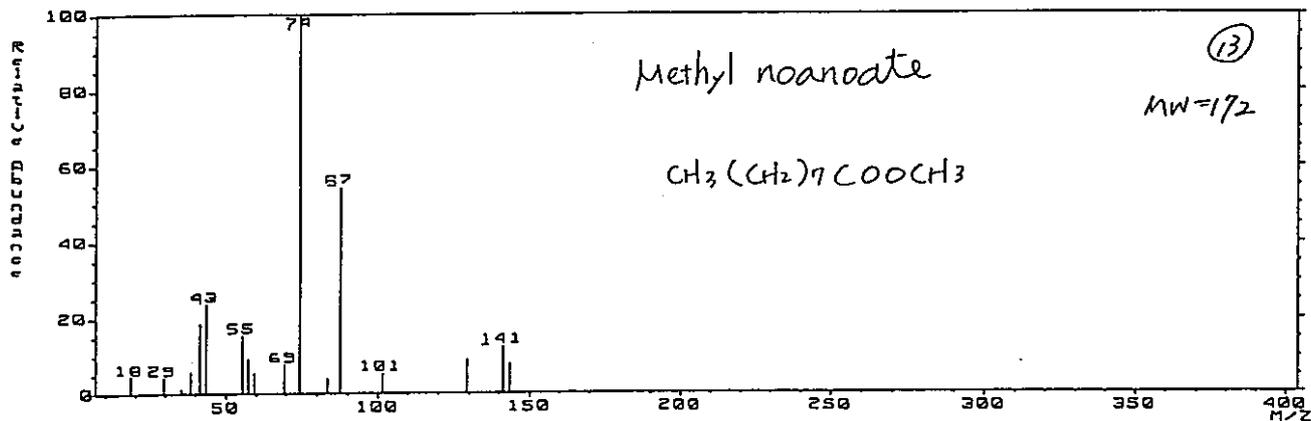
MASS SPECTRUM Data File: OKE030K12 11-MAR-97 20:27
 ST # 101 (640) (630) (630) OK-T401688 BP: m/z 119.0000 Int. 5.3093 LV 0.00
 Scan # (640) (630) (630) (coef. 1.000)



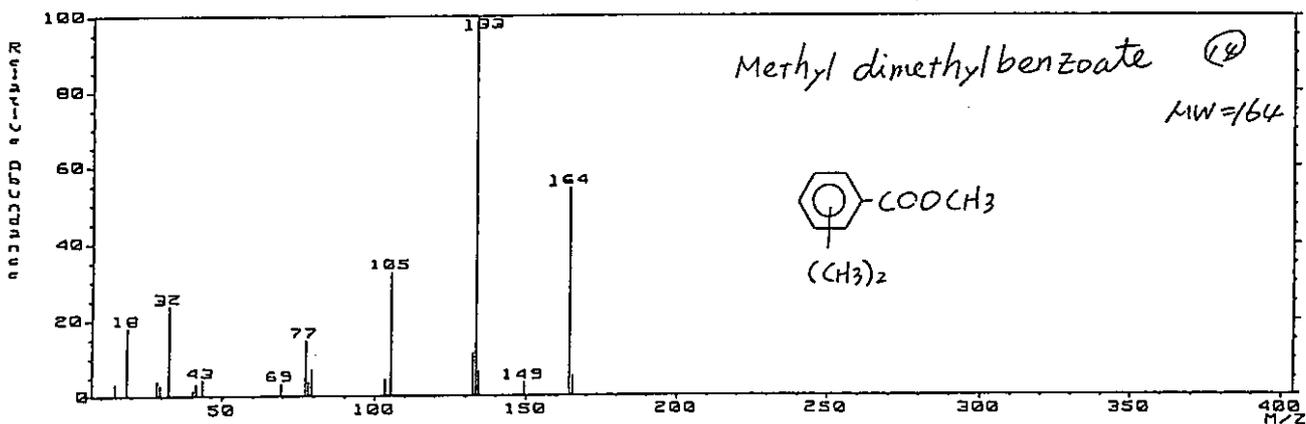
MASS SPECTRUM Data File: OKE030K12 11-MAR-97 20:27
 ST # 101 (650) (640) (640) OK-T401688 BP: m/z 119.0000 Int. 5.7265 LV 0.00
 Scan # (650) (640) (640) (coef. 1.000)



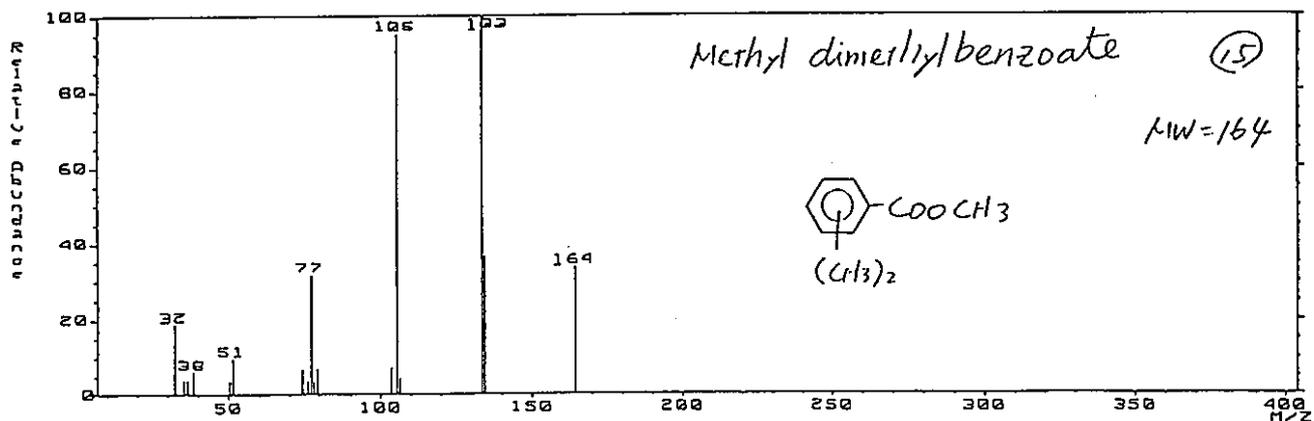
DATA FILE: OKEQ30K12 11-MAR-97 20:27
 MASS SPECTRUM Data File: OKEQ30K12
 Sample Name: (668) (668) (668) (668) (668) (668) (668) (668) (668) (668)
 BP: m/z 74.0000 Int: 5.1284 LV 0.00



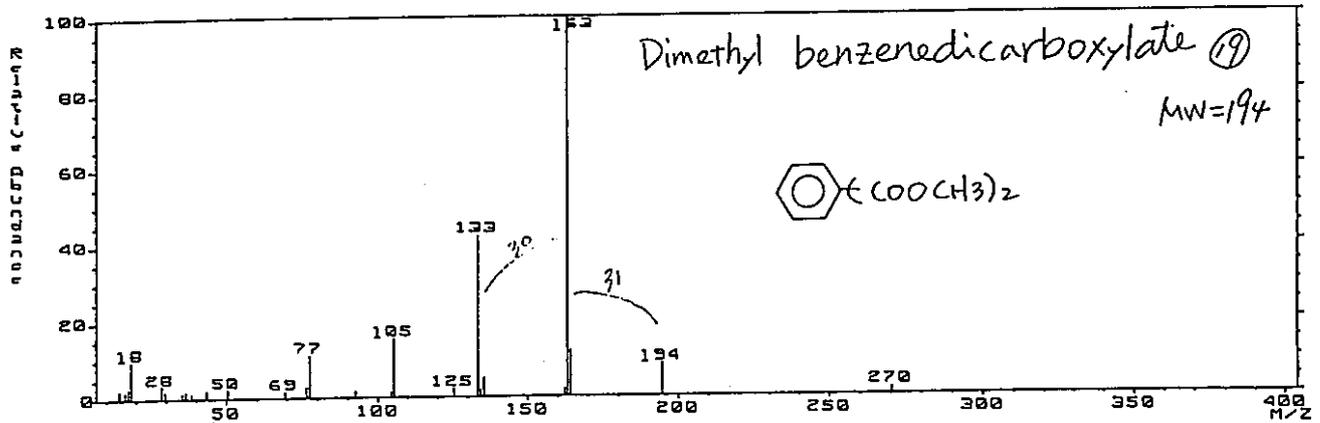
DATA FILE: OKEQ30K12 11-MAR-97 20:27
 MASS SPECTRUM Data File: OKEQ30K12
 Sample Name: (769) (769) (769) (769) (769) (769) (769) (769) (769) (769)
 BP: m/z 133.0000 Int: 6.1126 LV 0.00



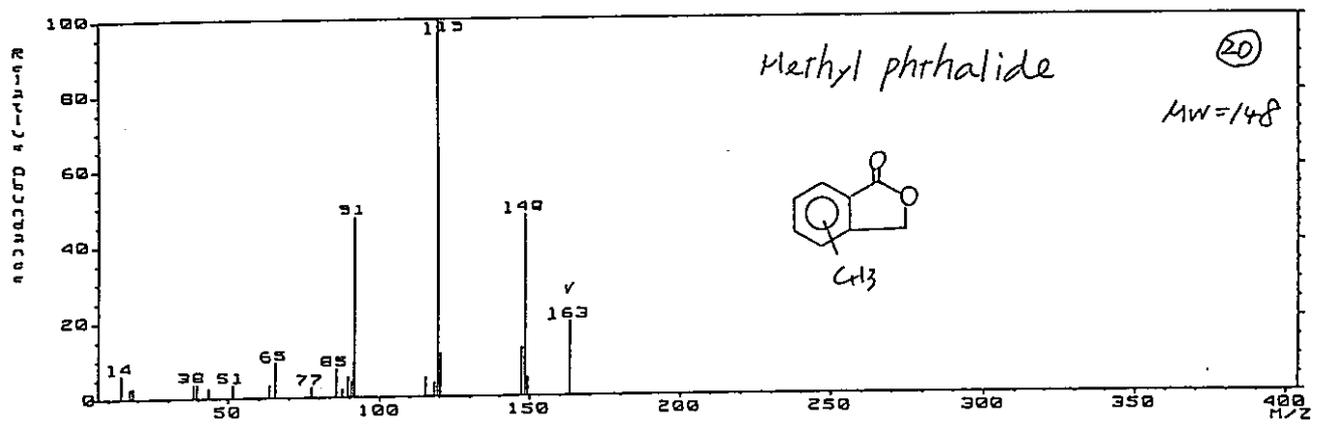
DATA FILE: OKEQ30K12 11-MAR-97 20:27
 MASS SPECTRUM Data File: OKEQ30K12
 Sample Name: (799) (799) (799) (799) (799) (799) (799) (799) (799) (799)
 BP: m/z 133.0000 Int: 6.1355 LV 0.00



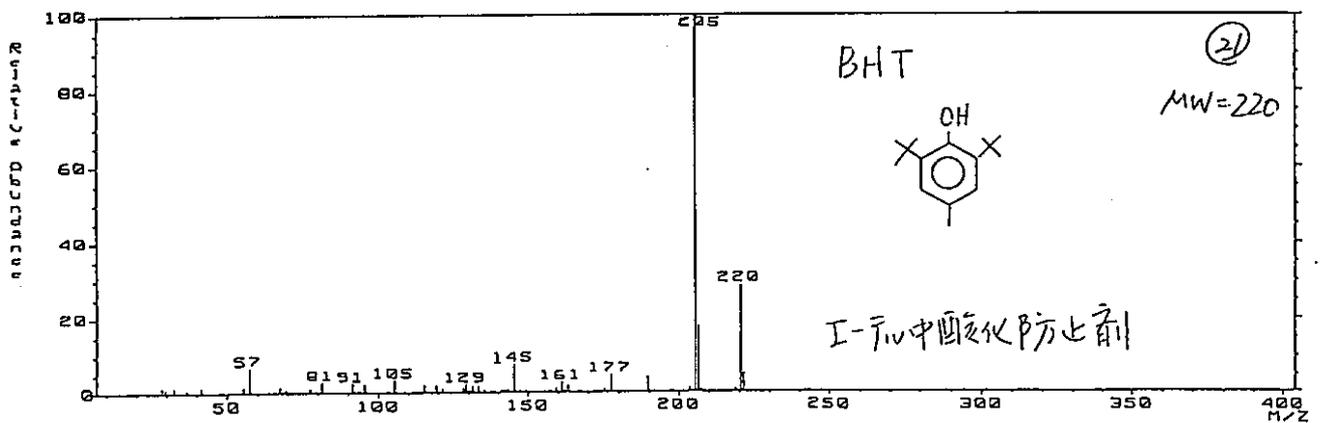
MASS SPECTRUM Data File: OK0230K12 11-MAR-97 20:27
 RT: 15.041 (903) OK-T401688 GC: 126.888 BP: m/z 163.0000 Int: 10.9557 LV: 0.00
 # (966) (962) [coeff: 1.00]



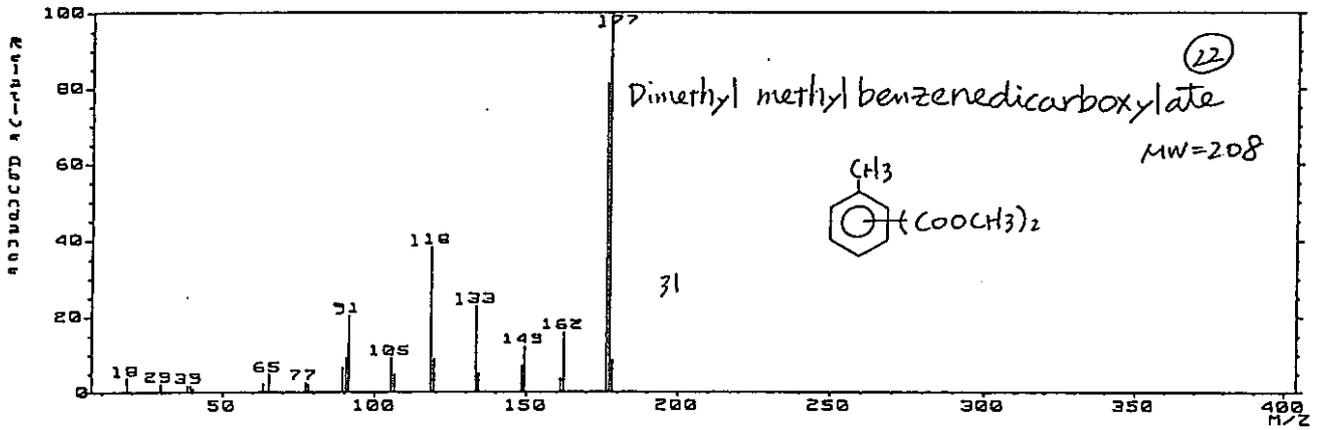
MASS SPECTRUM Data File: OK0230K12 11-MAR-97 20:27
 RT: 11.041 (925) OK-T401688 GC: 128.728 BP: m/z 119.0000 Int: 7.1716 LV: 0.00
 # (11) (925) [coeff: 1.00]



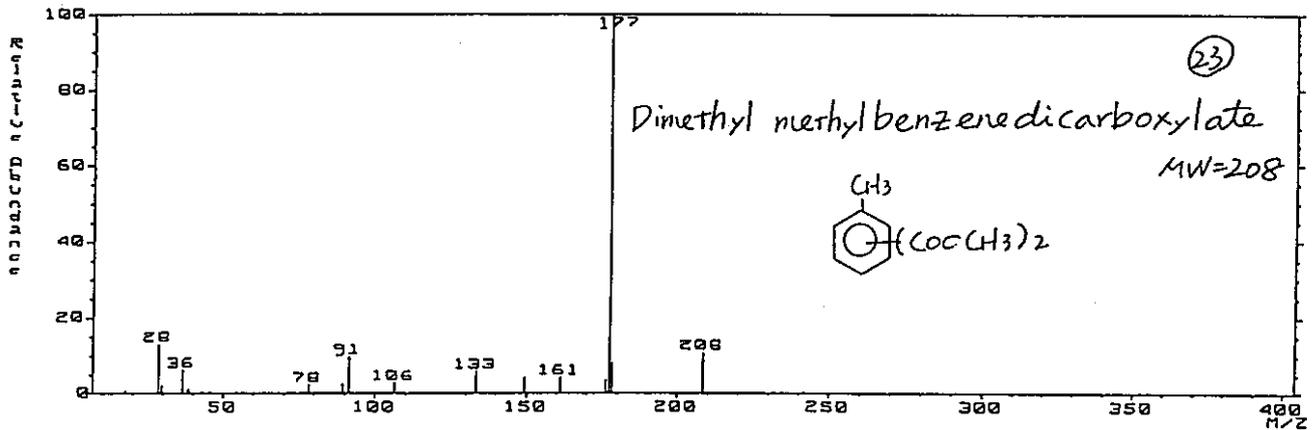
MASS SPECTRUM Data File: OK0230K12 11-MAR-97 20:27
 RT: 16.041 (962) OK-T401688 GC: 134.928 BP: m/z 205.0000 Int: 67.8955 LV: 0.00
 # (966) (962) [coeff: 1.00]



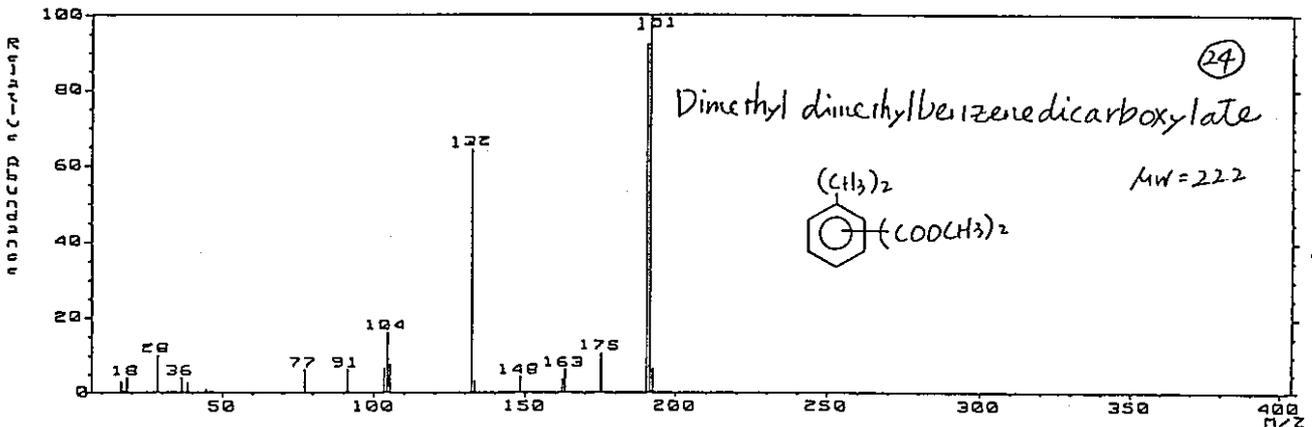
MASS SPECTRUM Data File: OKE030K12 11-MAR-97 20:27
 GC-T401600
 GC 130.000 BP: m/z 177.0000 Int. 10.6841 LV 0.00
 (1000) (1000) (coeff. 1.00)



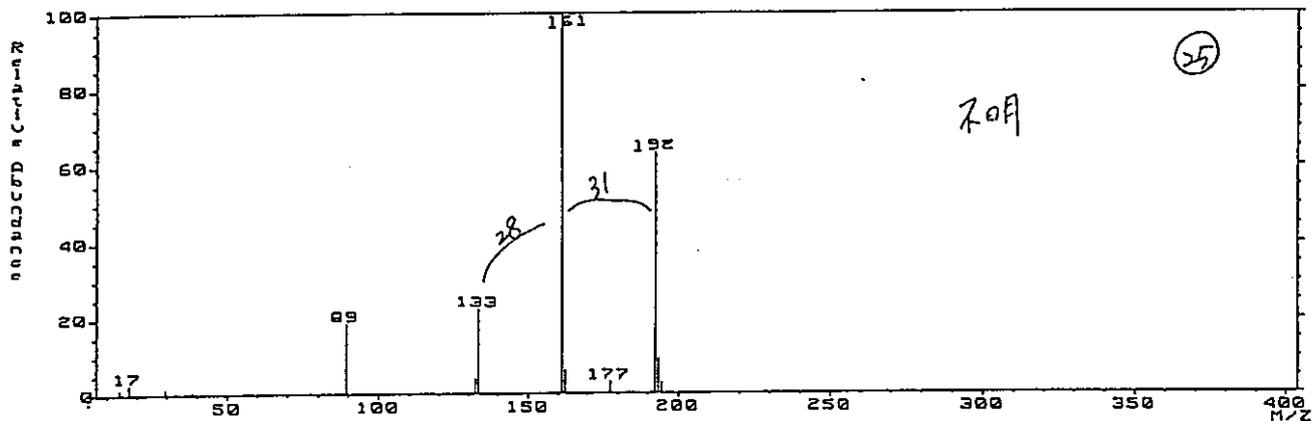
MASS SPECTRUM Data File: OKE030K12 11-MAR-97 20:27
 GC-T401600
 GC 142.500 BP: m/z 177.0000 Int. 7.6141 LV 0.00
 (1020) (1022) (coeff. 1.00)



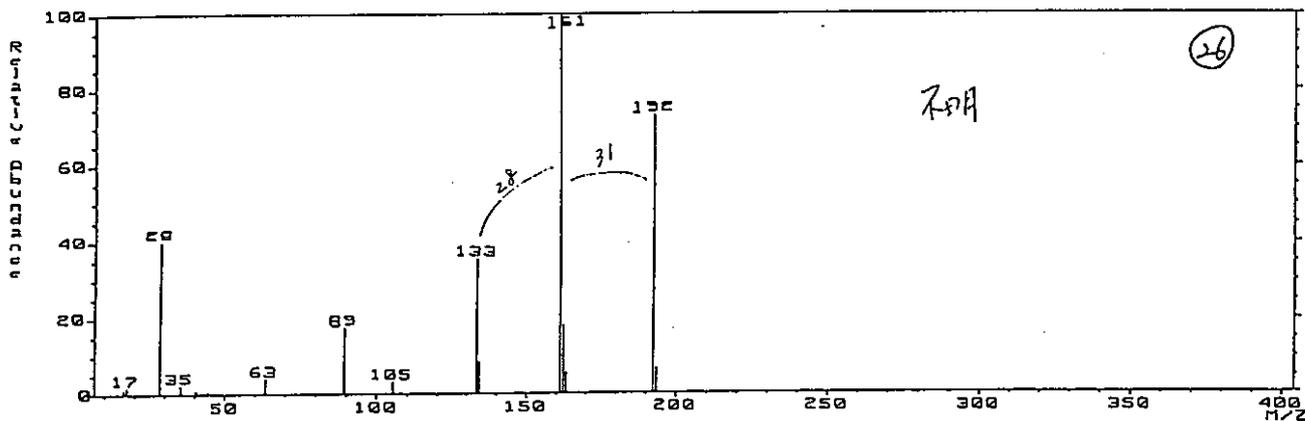
MASS SPECTRUM Data File: OKE030K12 11-MAR-97 20:27
 GC-T401600
 GC 147.200 BP: m/z 191.0000 Int. 5.8868 LV 0.00
 (1054) (1057) (coeff. 1.00)



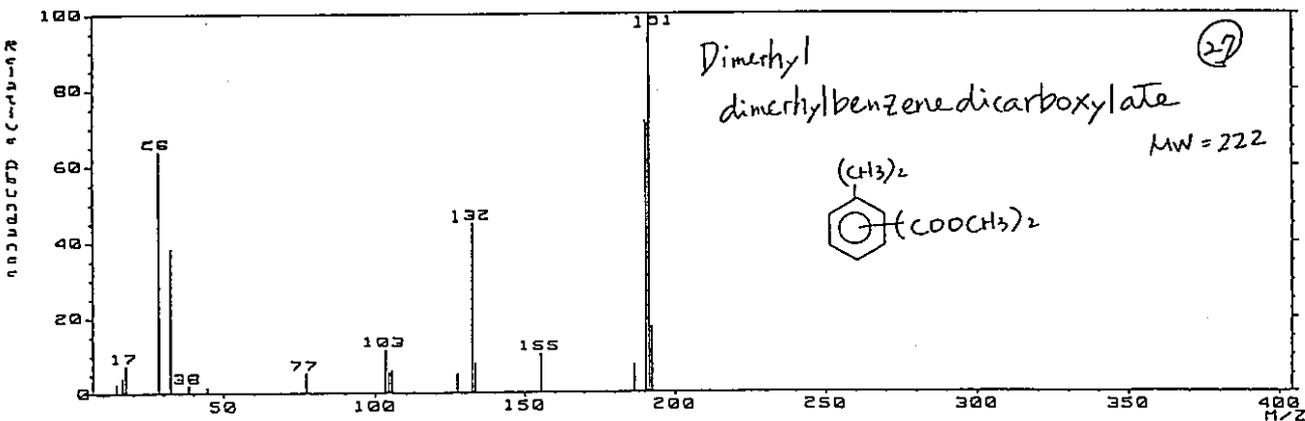
MASS SPECTRUM Data File: OK0230K12 11-MAR-97 20:27
 100% (1067) 140-ME (1071) GC 151.688 BP: m/z 161.0000 Int. 6.2686 LV 0.00
 (ref. 1.00)



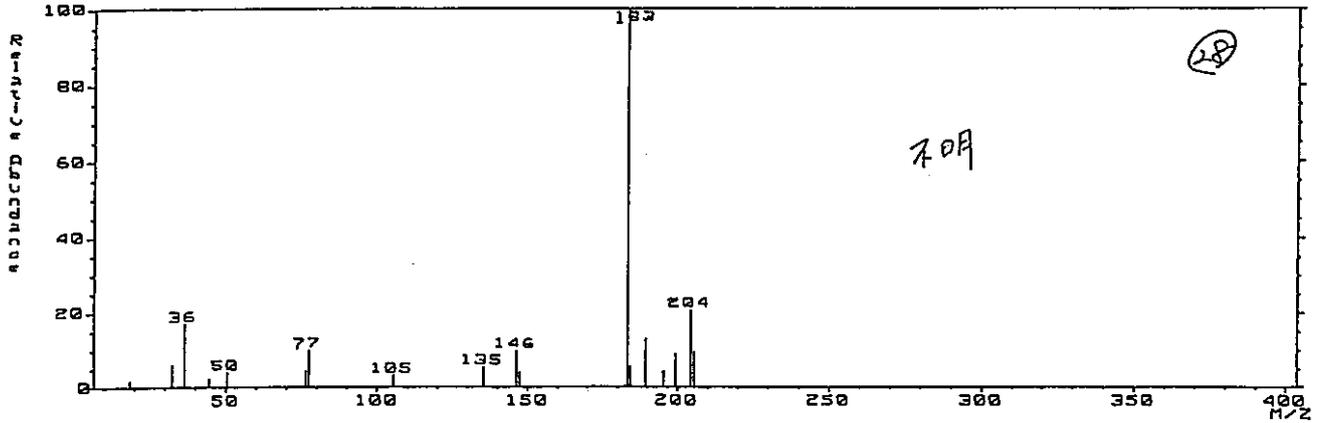
MASS SPECTRUM Data File: OK0230K12 11-MAR-97 20:27
 100% (1082) 140-ME (1079) GC 151.688 BP: m/z 161.0000 Int. 7.1975 LV 0.00
 (ref. 1.00)



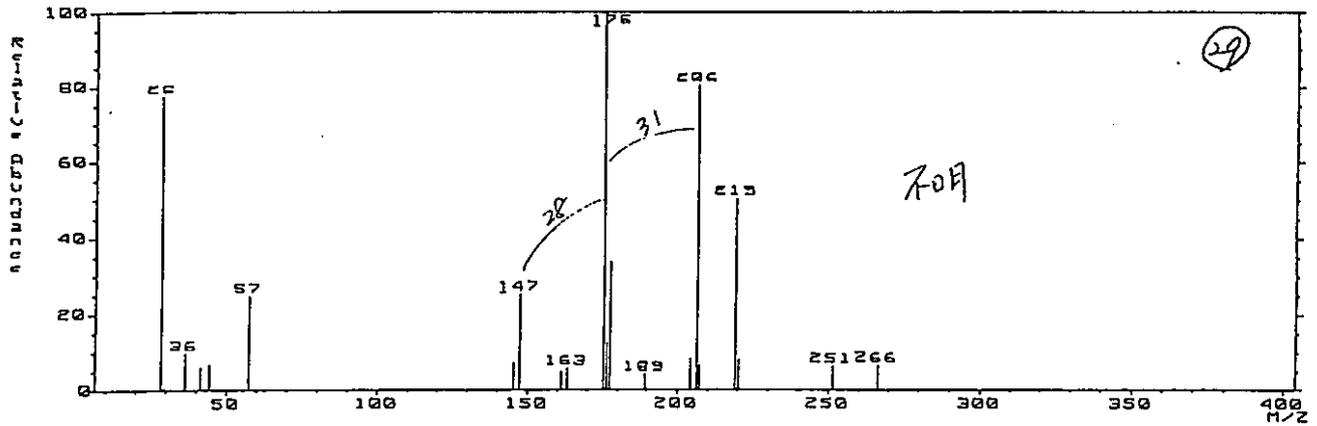
MASS SPECTRUM Data File: OK0230K12 11-MAR-97 20:27
 100% (1091) 140-ME (1094) GC 152.58 BP: m/z 191.0000 Int. 4.3273 LV 0.00
 (ref. 1.00)



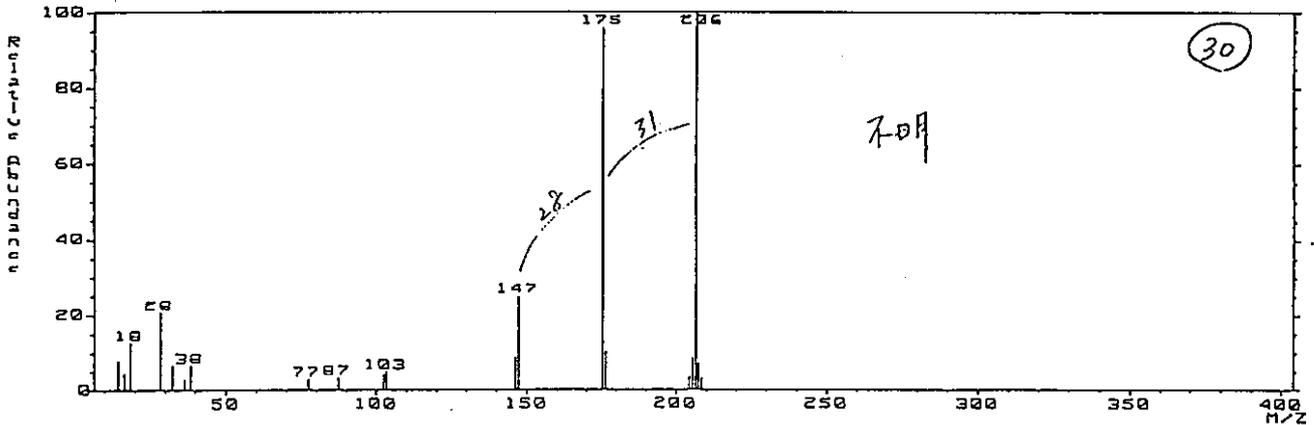
DATA FILE: OKE030K:2 11-MAR-97 20:27
GC 1401688
GC 157.988 BP: m/z 183.0000 Int. 4.9727 LV 0.00
SPECTRUM (1123) (1126) (coef. 1.00)



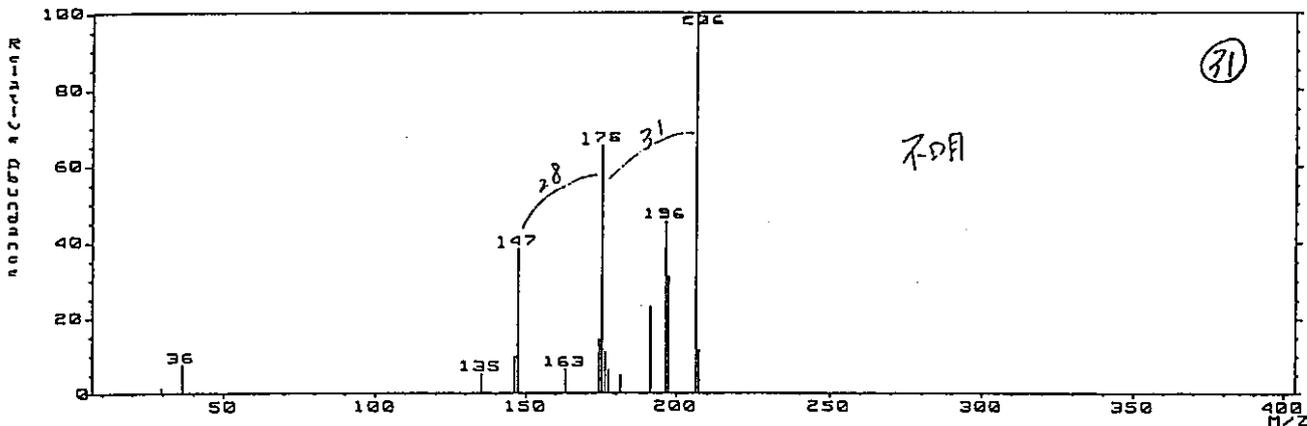
DATA FILE: OKE030K:2 11-MAR-97 20:27
GC 1401688
GC 163.388 BP: m/z 175.0000 Int. 3.8207 LV 0.00
SPECTRUM (1163) (1168) (coef. 1.00)



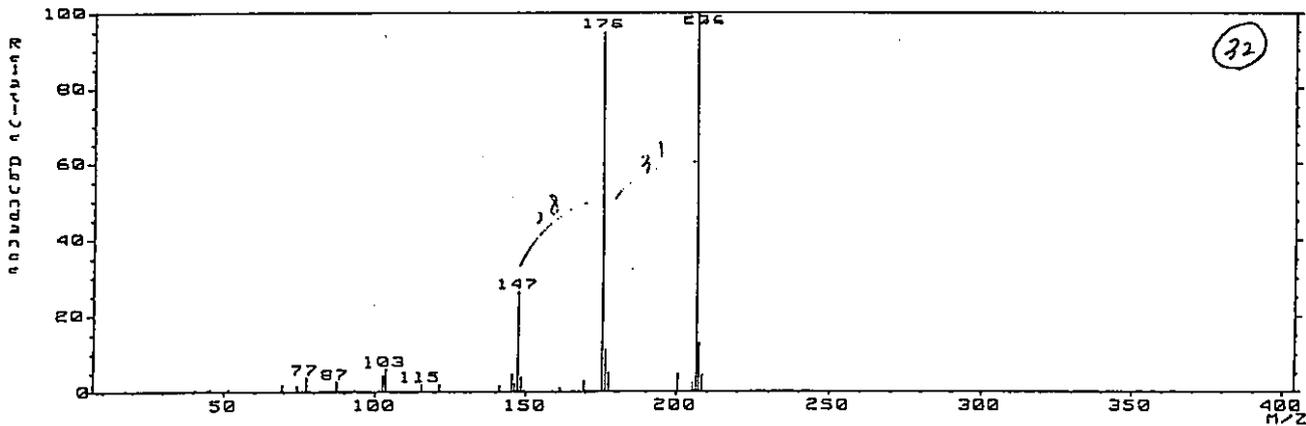
DATA FILE: OKE030K:2 11-MAR-97 20:27
GC 1401688
GC 164.888 BP: m/z 206.0000 Int. 5.5069 LV 0.00
SPECTRUM (1168) (1166) (coef. 1.00)



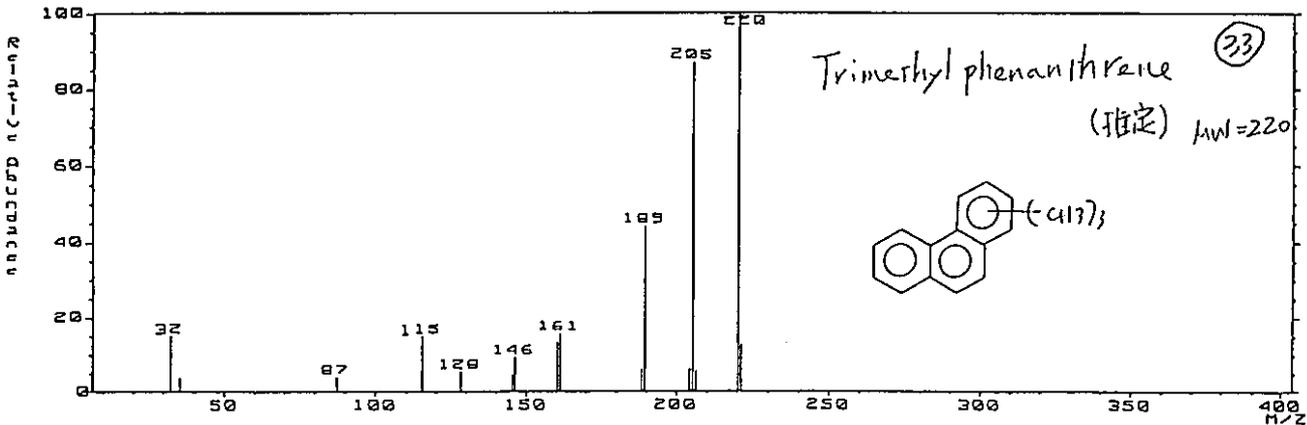
DATA SPECTRUM Data File: OKE030K:2 11-MAR-97 20:27
 RT: 15.34 MIN (P06) OK-T401600
 # (1176) (1178) GC 165.200 BP: m/z 206.0000 Int. 3.7658 LV 0.00
 (coeff. 1.00)



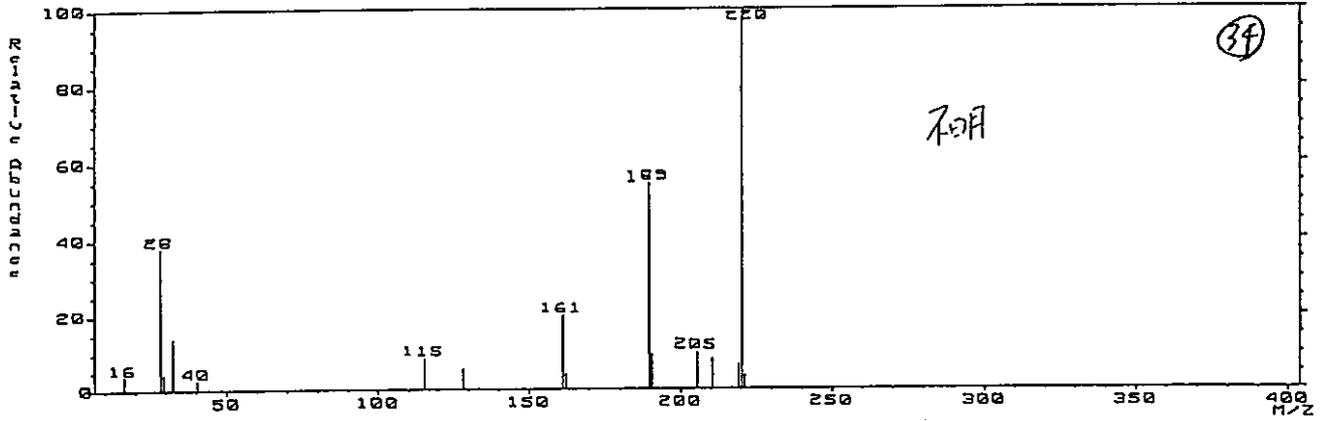
DATA SPECTRUM Data File: OKE030K:2 11-MAR-97 20:27
 RT: 19.48 MIN (P06) OK-T401600
 # (1190) (1186) GC 167.300 BP: m/z 206.0000 Int. 28.0347 LV 0.00
 (coeff. 1.00)



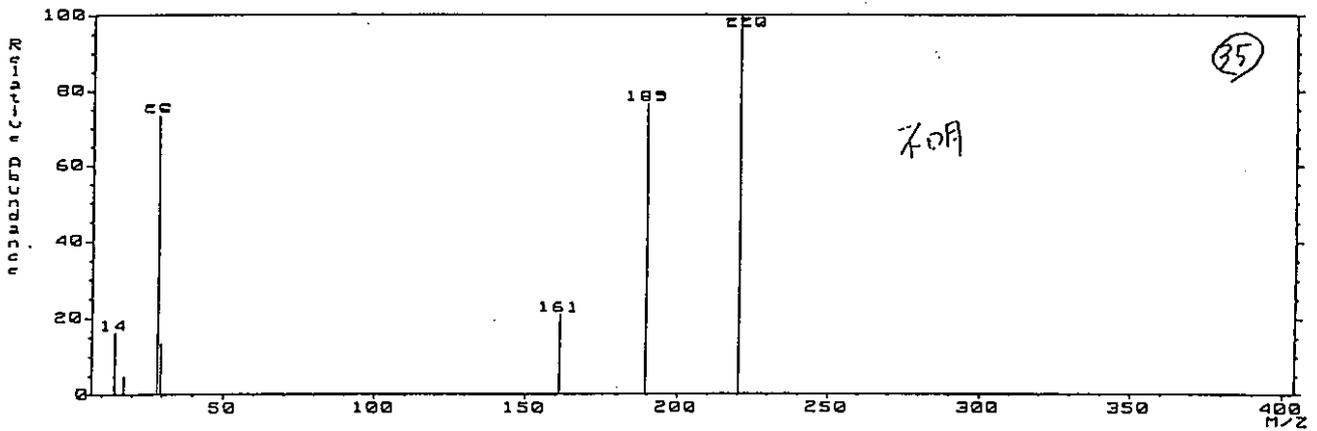
DATA SPECTRUM Data File: OKE030K:2 11-MAR-97 20:27
 RT: 20.50 MIN (P06) OK-T401600
 # (1257) (1254) GC 173.100 BP: m/z 220.0000 Int. 4.7896 LV 0.00
 (coeff. 1.00)



MASS SPECTRUM Data File: OKE030K12 11-MAR-97 20:27
Sample: 140-ME OK-T401600
Scan # (1289) (1289) GC 179.20 BP: m/z 220.0000 Int. 4.4571 LV 0.00
(1273) (coeff. 1.00)



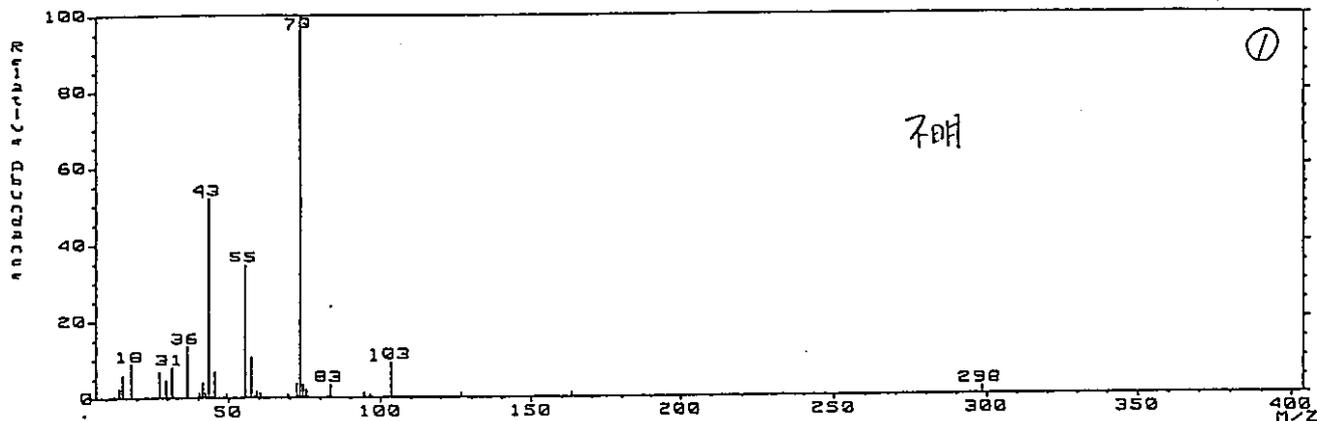
MASS SPECTRUM Data File: OKE030K12 11-MAR-97 20:27
Sample: 140-ME OK-T401600
Scan # (1289) (1286) GC 182.00 BP: m/z 220.0000 Int. 1.9912 LV 0.00
(1286) (coeff. 1.00)



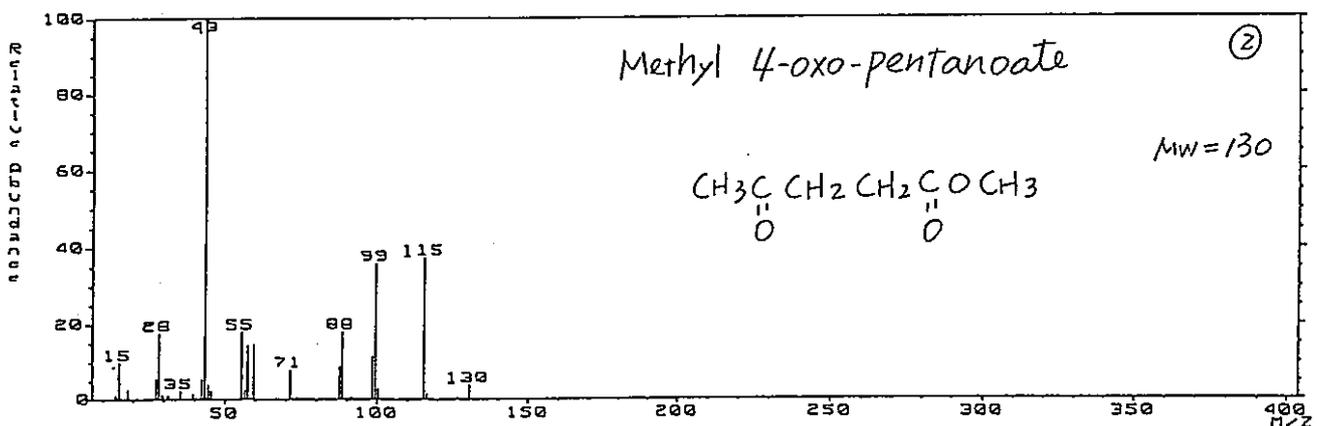
参考資料-9

ACNH試験, 730d 浸出液GC/MS マススペクトル 解析データ No.1~No.29

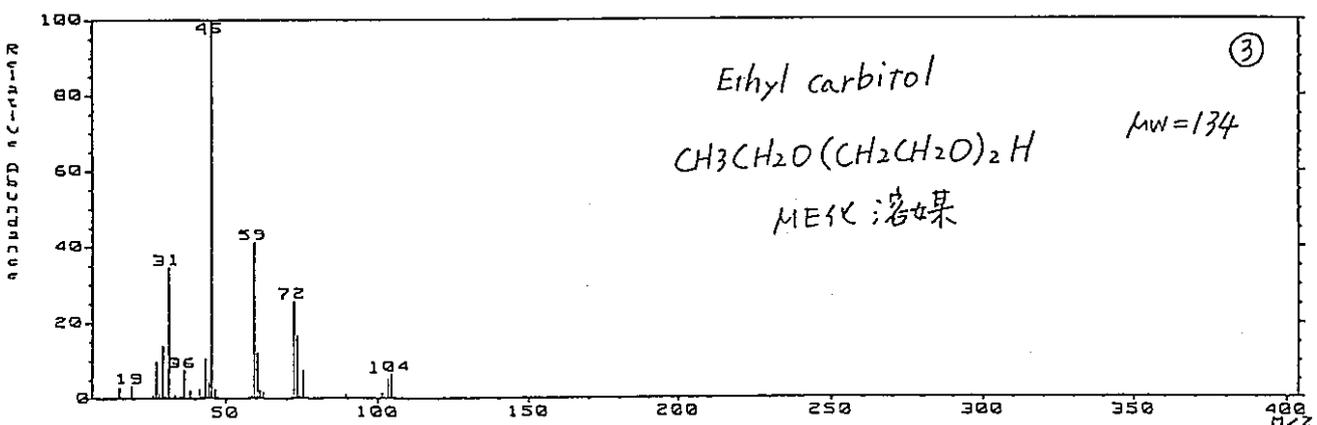
DATA FILE: IE090K 27-SEP-96 15:52
 SPLITLESS INJ. OK-T401688
 GC 55.46 BP: m/z 73.0000 Int. 18.4220 LV 0.00
 (coef. 1.00)



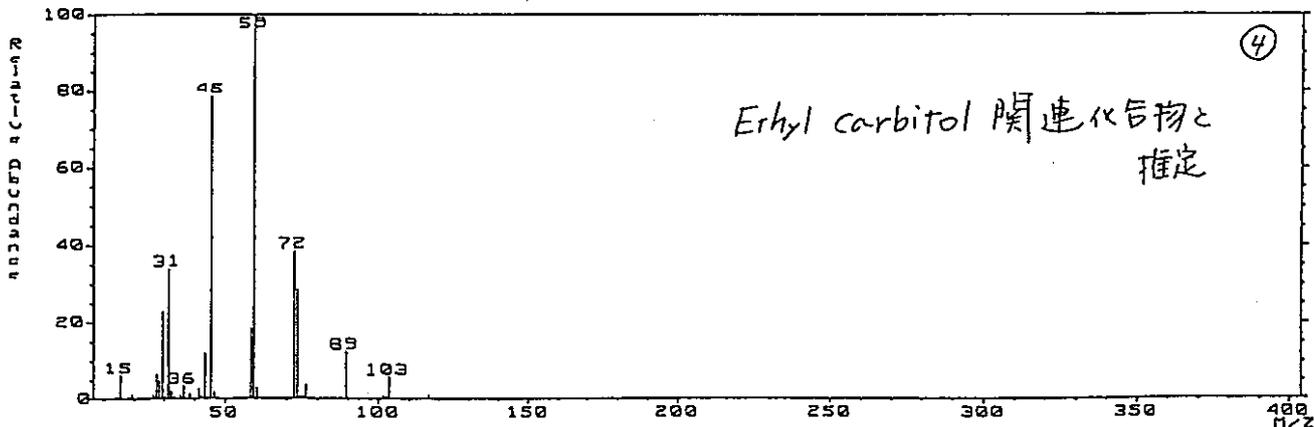
DATA FILE: IE090K 27-SEP-96 15:52
 SPLITLESS INJ. OK-T401688
 GC 55.46 BP: m/z 43.0000 Int. 27.7695 LV 0.00
 (coef. 1.00)



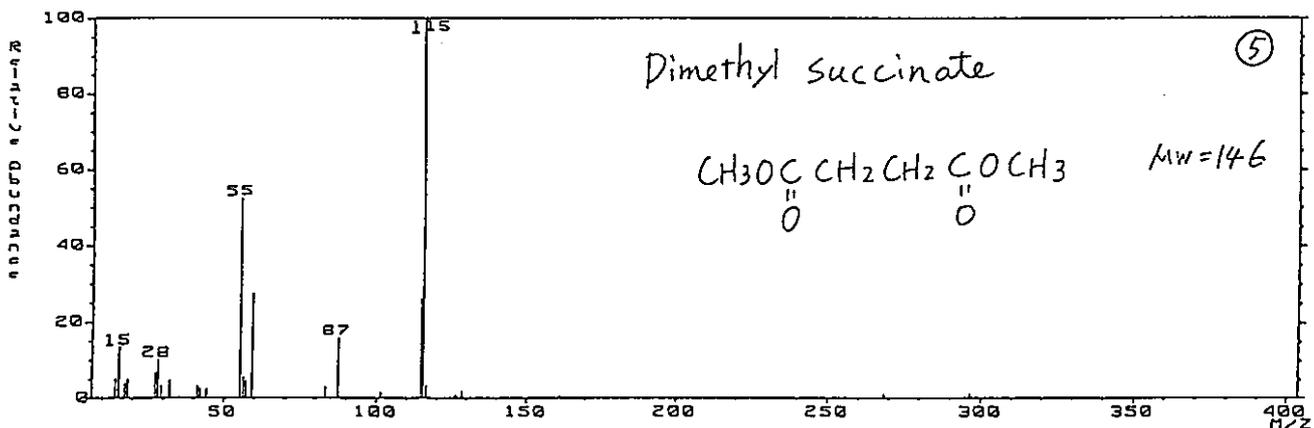
DATA FILE: IE090K 27-SEP-96 15:52
 SPLITLESS INJ. OK-T401688
 GC 55.46 BP: m/z 45.0000 Int. 348.8040 LV 0.00
 (coef. 1.00)



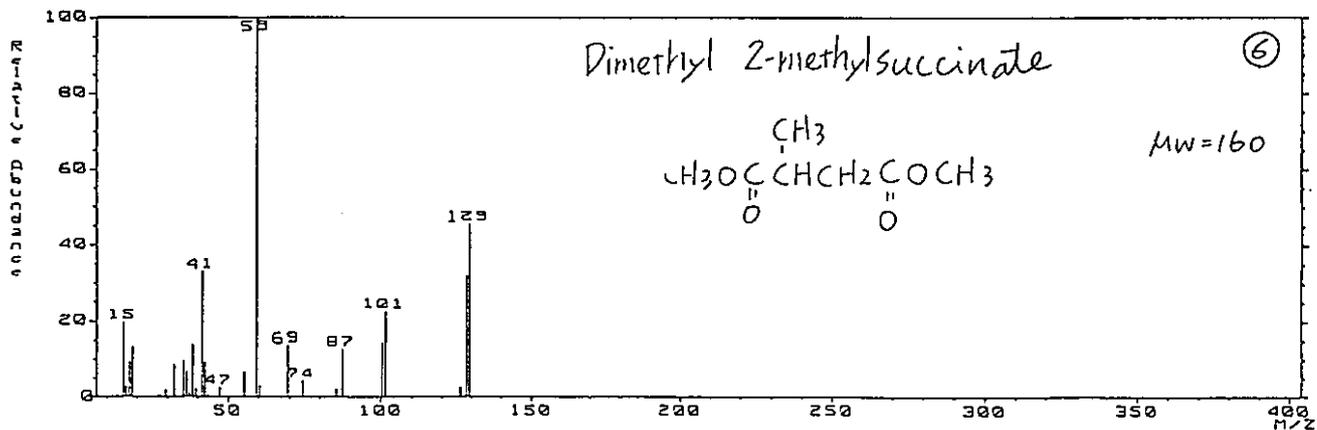
MASS SPECTRUM Data File: IE090K 27-SEP-96 15:52
 RT: 6.16 (P.E. Splitless) GC: 60.50 OK-T401688
 Scan# (434) (430) (coeff. 1.00) BP: m/z 59.0000 Int. 38.1553 LV 0.00



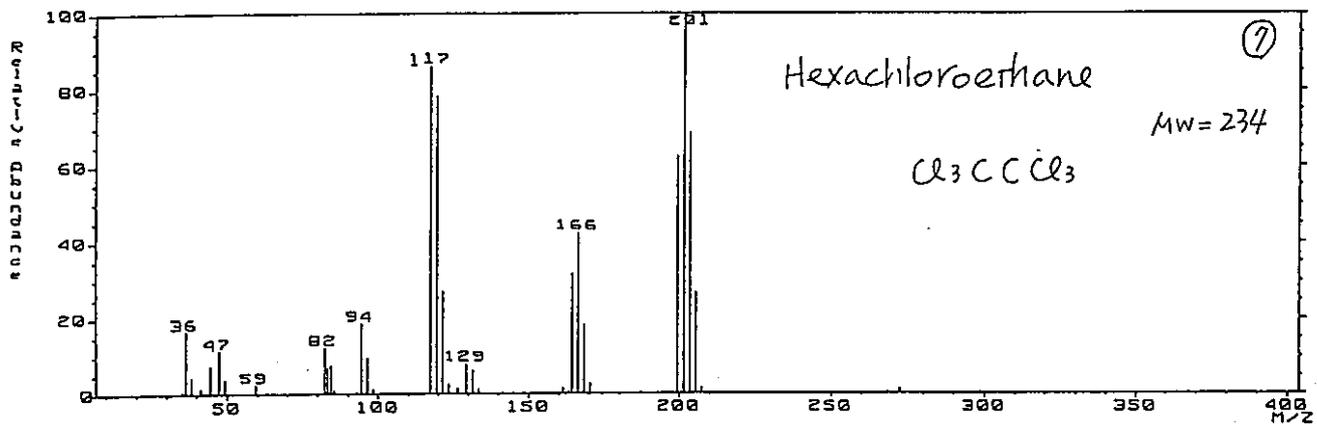
MASS SPECTRUM Data File: IE090K 27-SEP-96 15:52
 RT: 6.16 (P.E. Splitless) GC: 62.80 OK-T401688
 Scan# (450) (446) (coeff. 1.00) BP: m/z 115.0000 Int. 13.1484 LV 0.00



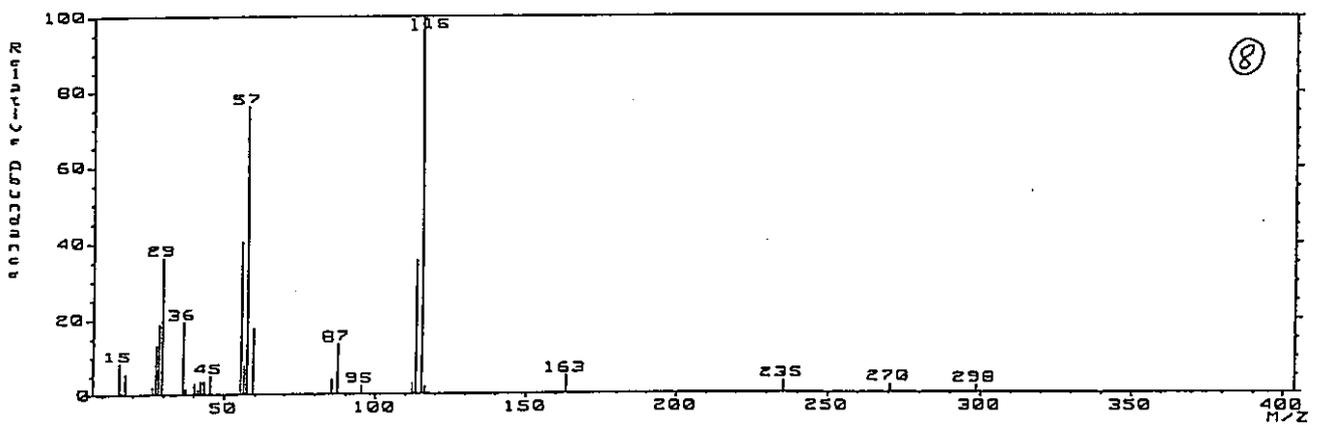
MASS SPECTRUM Data File: IE090K 27-SEP-96 15:52
 RT: 6.16 (P.E. Splitless) GC: 60.50 OK-T401688
 Scan# (450) (487) (coeff. 1.00) BP: m/z 59.0000 Int. 7.2875 LV 0.00



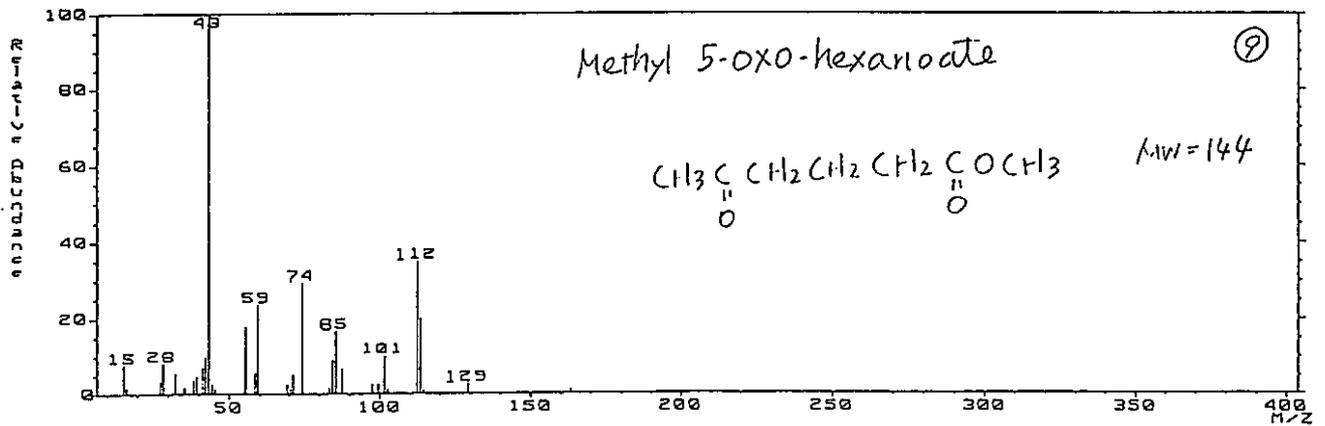
DATA FILE: IEG90K 27-SEP-96 15:52
 SPECTRUM Data File: IEG90K
 IN 16-1 ME SPLIT: 55 OK-1401688
 (002) (4900) (GC 70.00) BP: m/z 201.0000 Int. 14.6300 LV 0.00
 (S13) (coeff. 1.00)



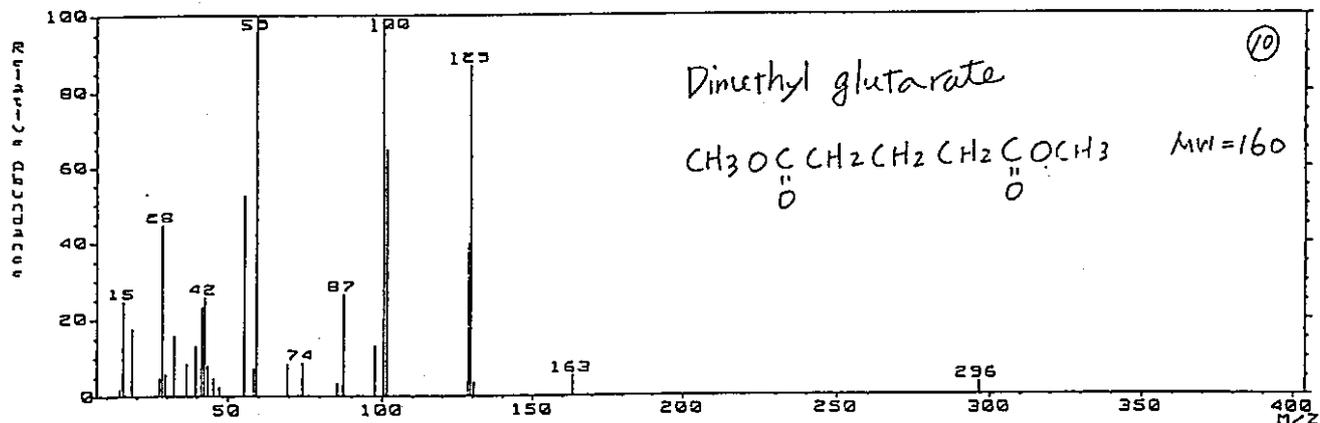
DATA FILE: IEG90K 27-SEP-96 15:52
 SPECTRUM Data File: IEG90K
 IN 16-1 ME SPLIT: 55 OK-1401688
 (009) (513) (GC 71.00) BP: m/z 115.0000 Int. 9.3124 LV 0.00
 (S13) (coeff. 1.00)



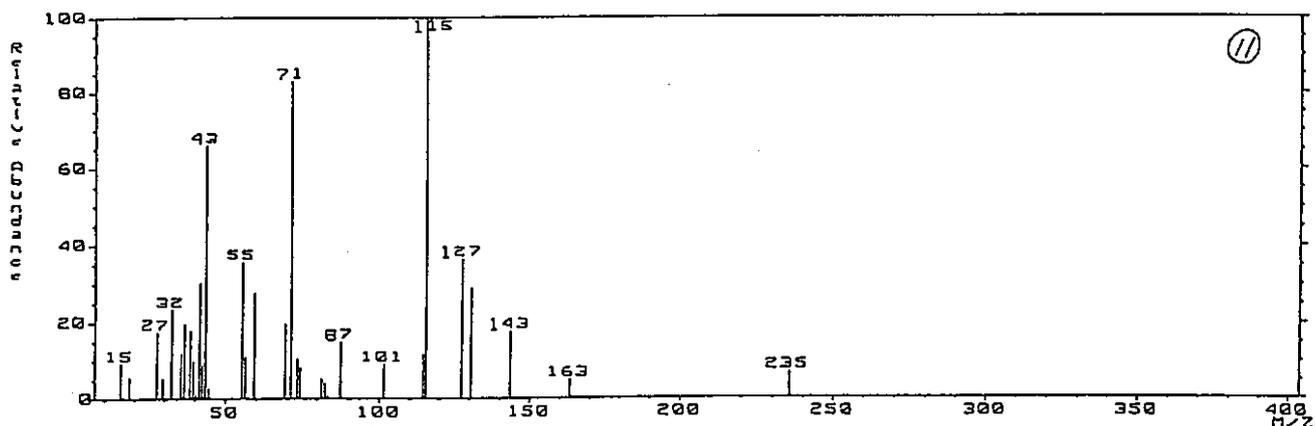
DATA FILE: IEG90K 27-SEP-96 15:52
 SPECTRUM Data File: IEG90K
 IN 16-1 ME SPLIT: 55 OK-1401688
 (000) (519) (GC 43.00) BP: m/z 43.0000 Int. 15.4099 LV 0.00
 (S19) (coeff. 1.00)



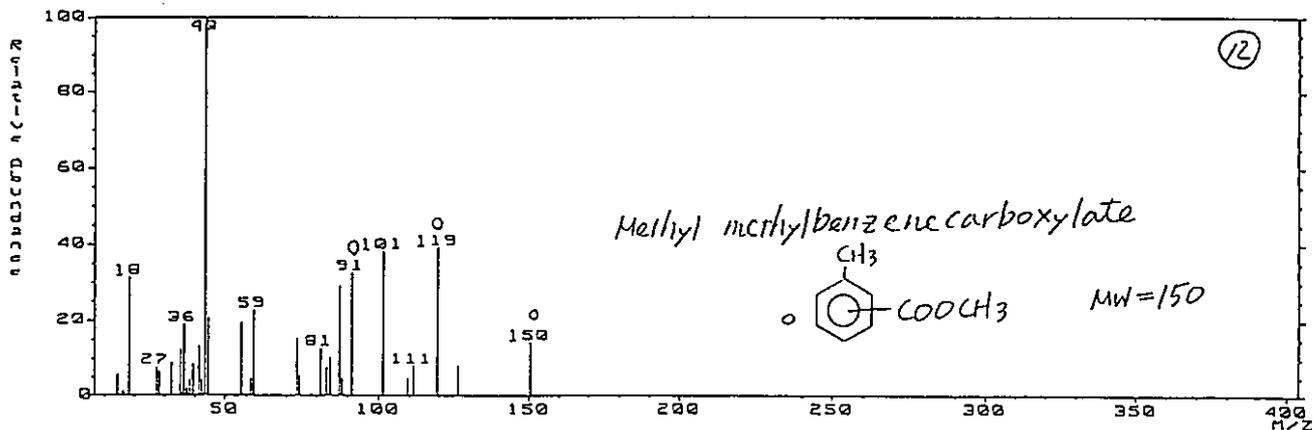
DATA FILE: IE090K 27-SEP-96 15:52
 SPECTRUM Data File: IE090K
 16-ME Splitless OK-T401688
 GC 79.5°C BP: m/z 59.0000 Int. 6.8023 LV 0.00
 (570) (565) (coeff. 1.00)



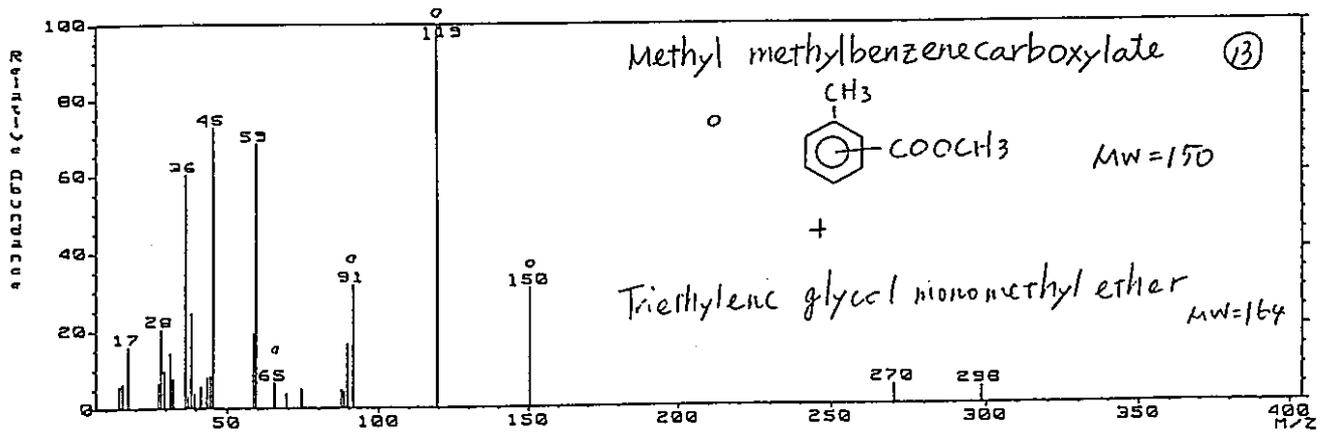
DATA FILE: IE090K 27-SEP-96 15:52
 SPECTRUM Data File: IE090K
 16-ME Splitless OK-T401688
 GC 85.1°C BP: m/z 115.0000 Int. 4.4494 LV 0.00
 (610) (605) (coeff. 1.00)



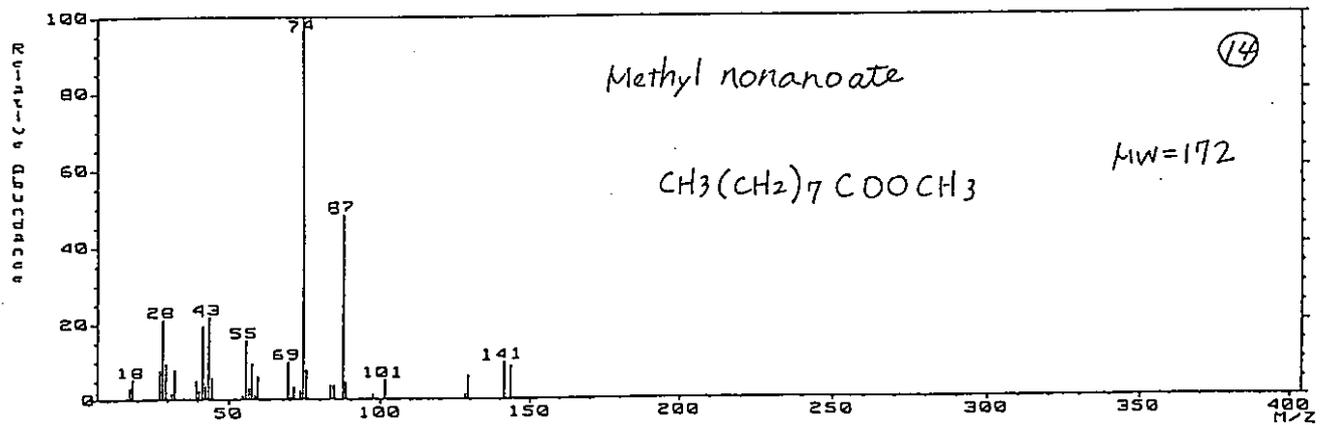
DATA FILE: IE090K 27-SEP-96 15:52
 SPECTRUM Data File: IE090K
 16-ME Splitless OK-T401688
 GC 91.2°C BP: m/z 43.0000 Int. 4.4342 LV 0.00
 (604) (605) (coeff. 1.00)



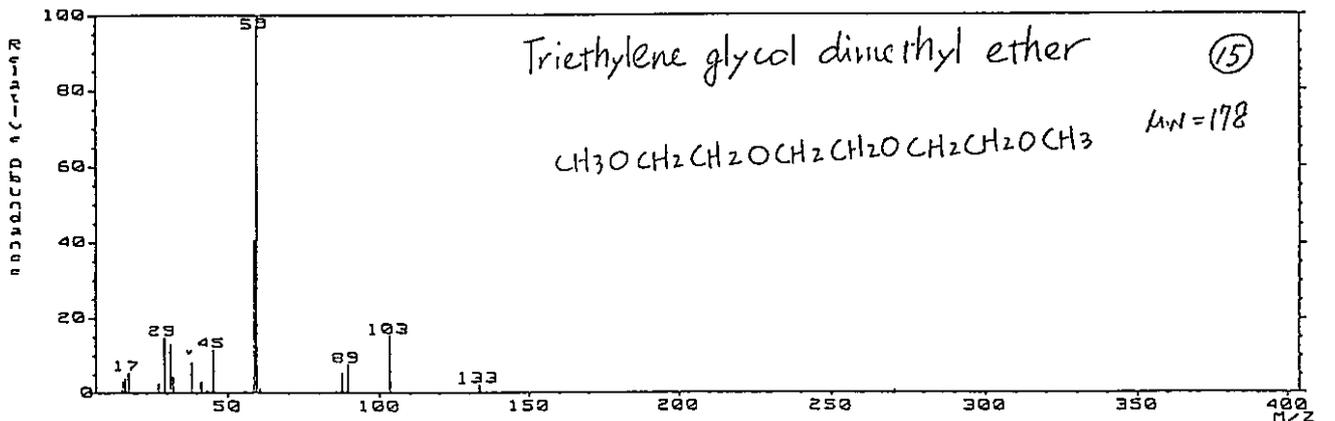
DATA FILE: IE090K 27-SEP-96 15:52
 SPECTRUM Data File: IE090K
 16-ME Split: OK-T401600
 GC: 92.40 BP: m/z 119.0000 Int. 6.2713 Lv 0.00
 (662) (660) (coeff. 1.00)



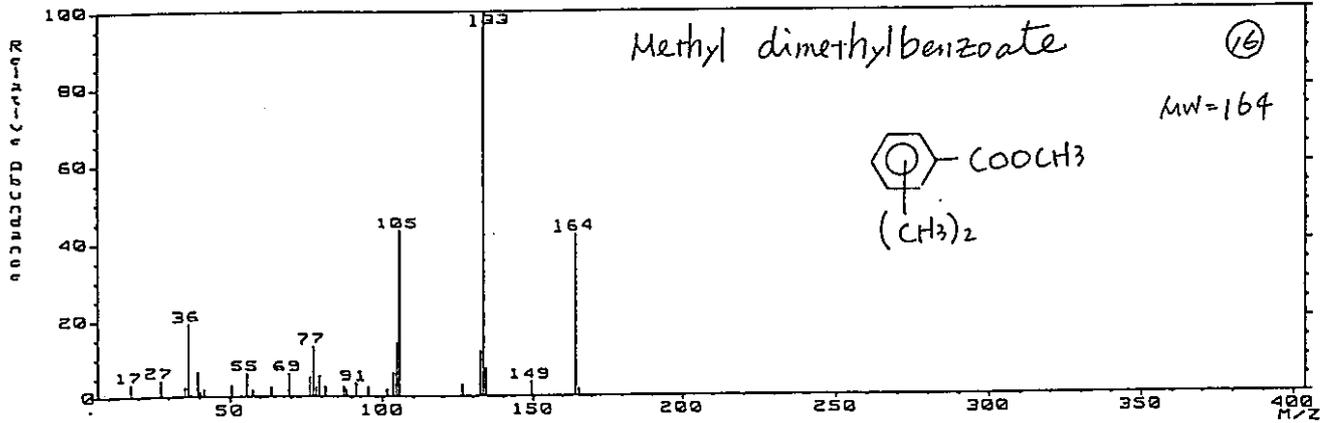
DATA FILE: IE090K 27-SEP-96 15:52
 SPECTRUM Data File: IE090K
 16-ME Split: OK-T401600
 GC: 93.90 BP: m/z 74.0000 Int. 12.8539 Lv 0.00
 (673) (670) (coeff. 1.00)



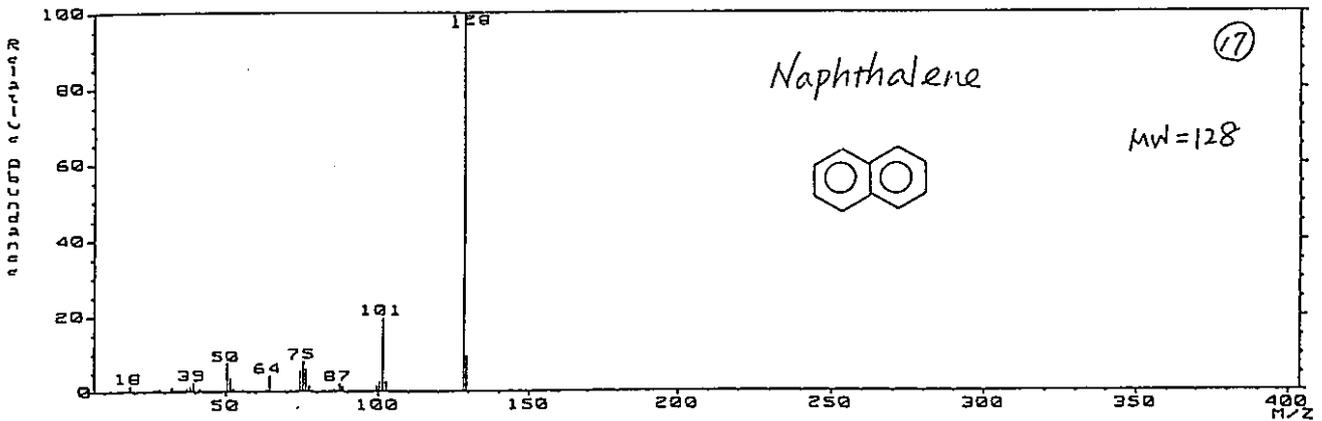
DATA FILE: IE090K 27-SEP-96 15:52
 SPECTRUM Data File: IE090K
 16-ME Split: OK-T401600
 GC: 94.70 BP: m/z 59.0000 Int. 12.4848 Lv 0.00
 (679) (677) (coeff. 1.00)



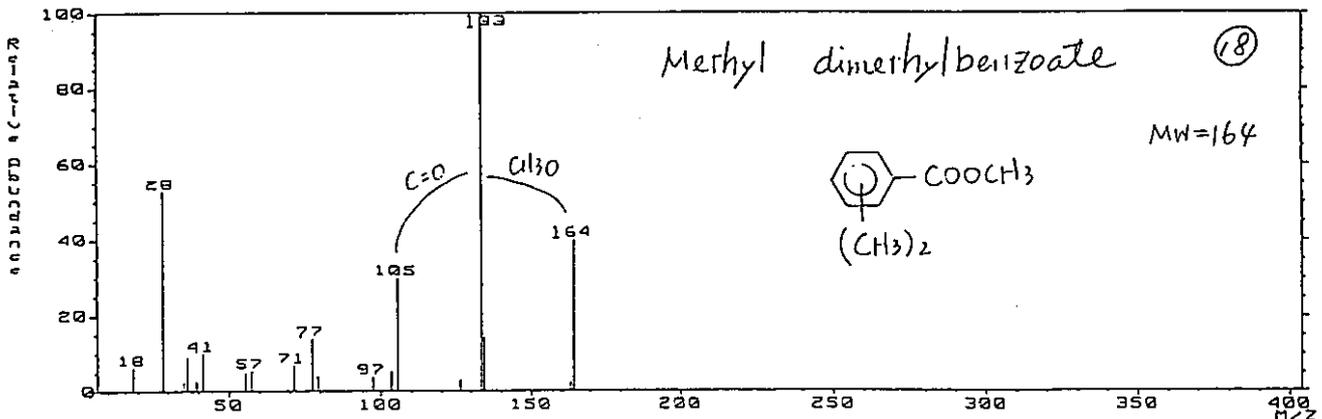
MASS SPECTRUM Data File: IE990K 27-SEP-96 15:52
 13:59:39.16-16-ME Split 105.0 OK-T401688
 13:59:39.16-16-ME Split 105.0 OK-T401688
 # (772) (774) (coeff. 1.00) BP: m/z 133.0000 Int. 8.1986 LV 0.00



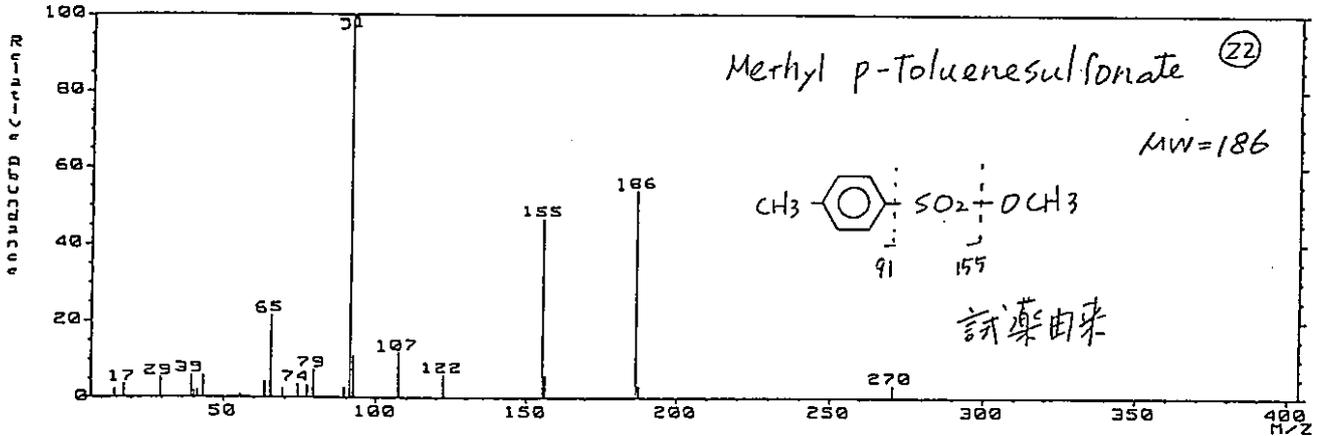
MASS SPECTRUM Data File: IE990K 27-SEP-96 15:52
 13:59:39.16-16-ME Split 105.0 OK-T401688
 # (781) (777) (coeff. 1.00) BP: m/z 128.0000 Int. 65.5472 LV 0.00



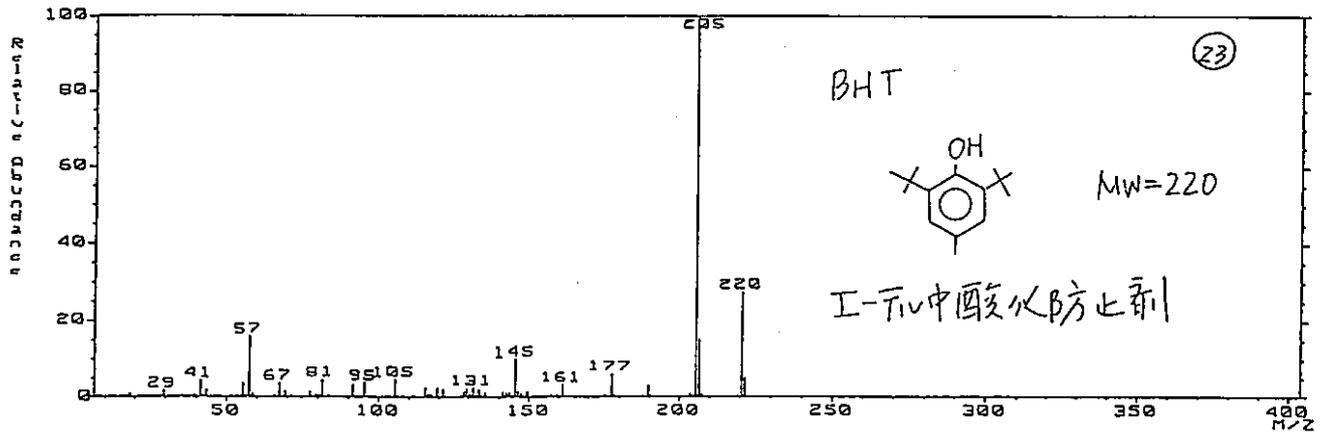
MASS SPECTRUM Data File: IE990K 27-SEP-96 15:52
 13:59:39.16-16-ME Split 105.0 OK-T401688
 # (812) (815) (coeff. 1.00) BP: m/z 133.0000 Int. 7.1410 LV 0.00



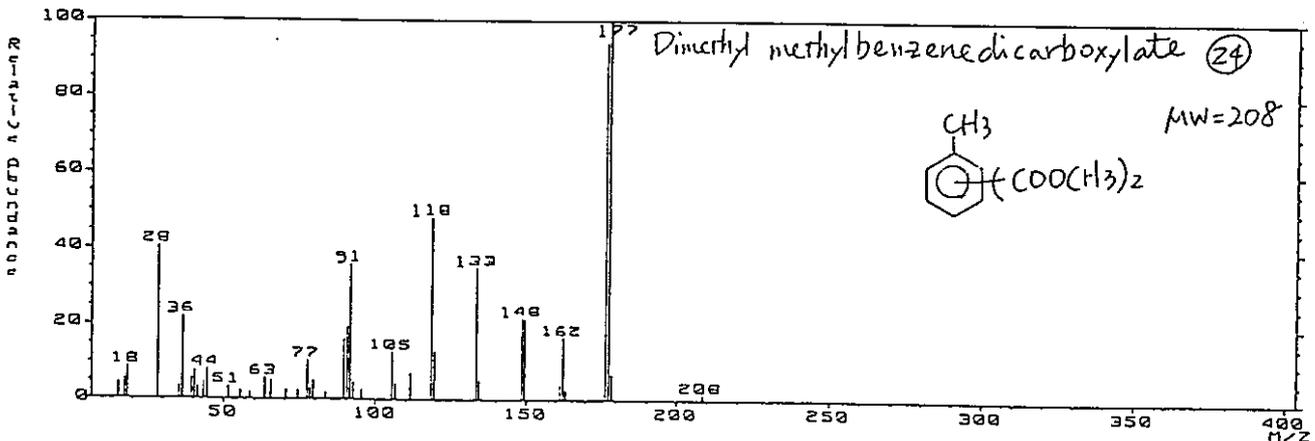
MASS SPECTRUM Data File: IE090K 27-SEP-96 15:52
 Split 1: GC 132.85 BP: m/z 91.0000 Int: 0.4899 LV 0.00
 Split 2: GC 132.85 BP: m/z 91.0000 Int: 0.4899 LV 0.00



MASS SPECTRUM Data File: IE090K 27-SEP-96 15:52
 Split 1: GC 136.85 BP: m/z 205.0000 Int: 85.5713 LV 0.00
 Split 2: GC 136.85 BP: m/z 205.0000 Int: 85.5713 LV 0.00



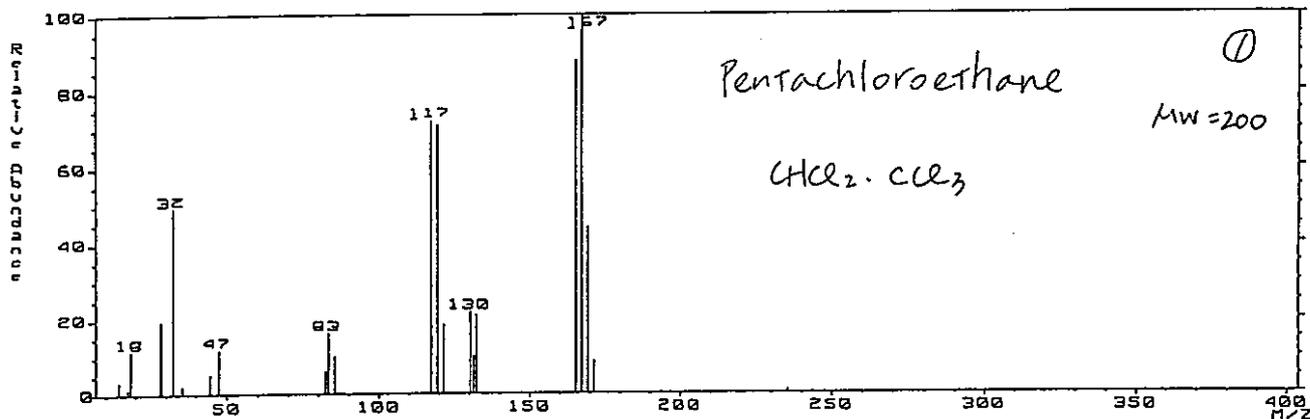
MASS SPECTRUM Data File: IE090K 27-SEP-96 15:52
 Split 1: GC 139.85 BP: m/z 177.0000 Int: 9.0880 LV 0.00
 Split 2: GC 139.85 BP: m/z 177.0000 Int: 9.0880 LV 0.00



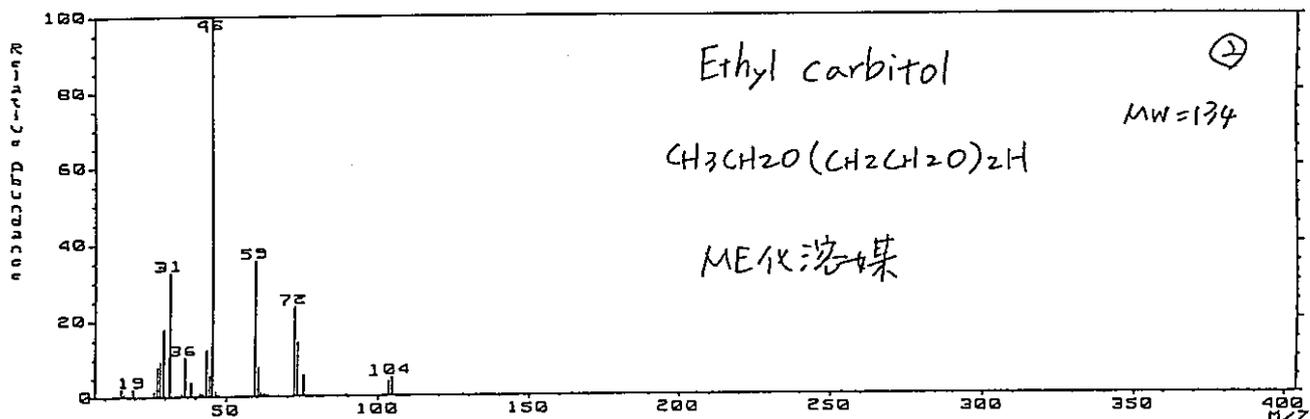
参考資料-10

ACNH試験, 1095d 浸出液GC/MS マススペクトル 解析データ No.1~No.9

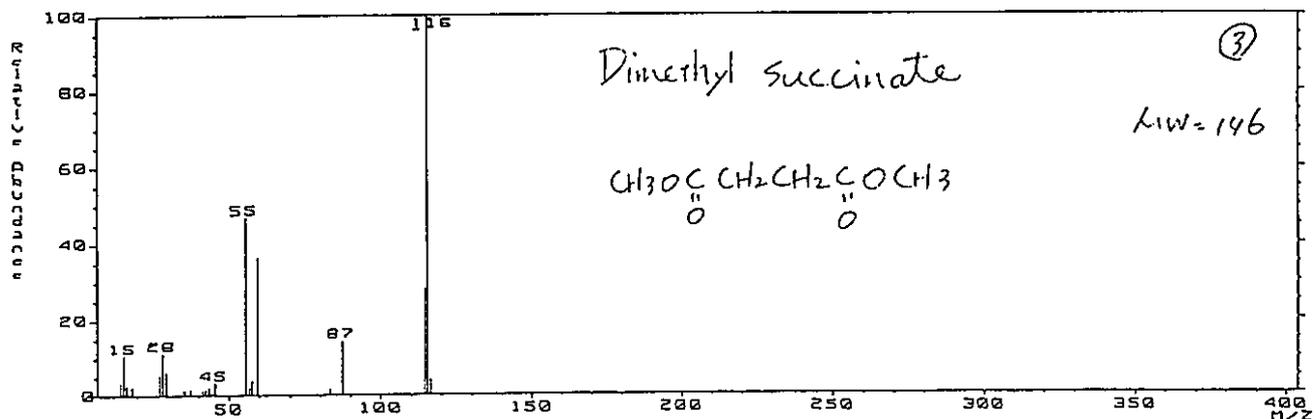
MASS SPECTRUM Data File: OKE030K13 11-MAR-97 21:06
 FT-IR (375) (373) OK-T401600
 GC 57.46 BP: m/z 167.0000 Int. 3.3233 LV 0.00
 (coeff. 1.00)



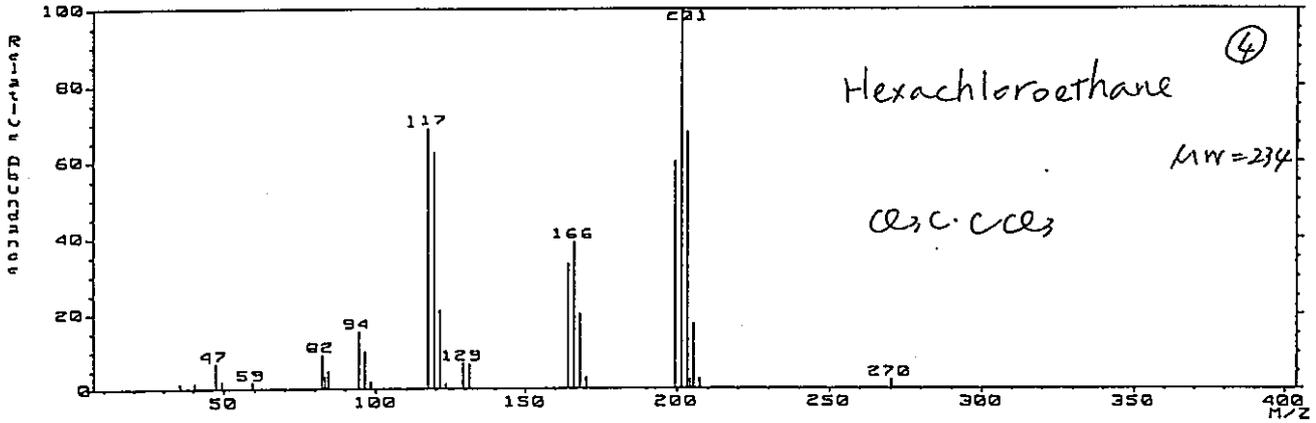
MASS SPECTRUM Data File: OKE030K13 11-MAR-97 21:06
 FT-IR (408) (404) OK-T401600
 GC 57.16 BP: m/z 45.0000 Int. 27.0751 LV 0.00
 (coeff. 1.00)



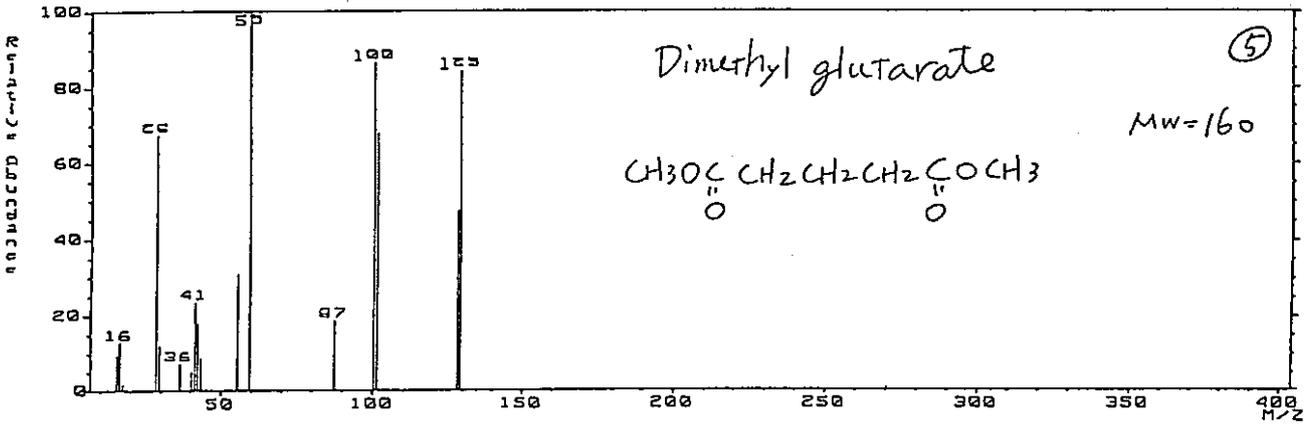
MASS SPECTRUM Data File: OKE030K13 11-MAR-97 21:06
 FT-IR (433) (437) OK-T401600
 GC 61.46 BP: m/z 115.0000 Int. 11.4669 LV 0.00
 (coeff. 1.00)



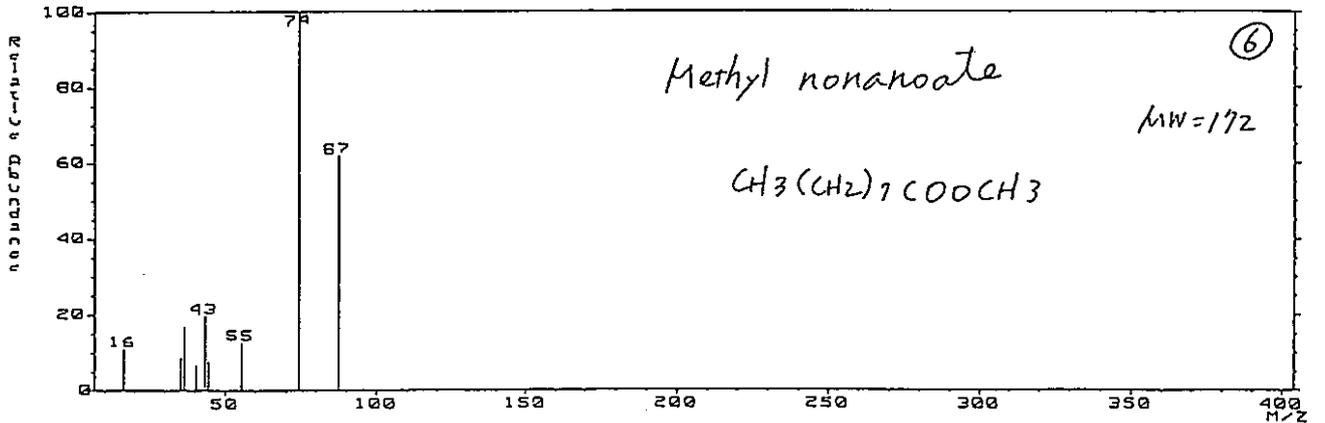
DATA FILE: OKE030K:3 11-MAR-97 21:06
 SPECTRUM Data File: OKE030K:3
 OK-T401600
 (4809) (4809) (coeff. 1.00) BP: m/z 201.0000 Int. 11.7141 LV 0.00



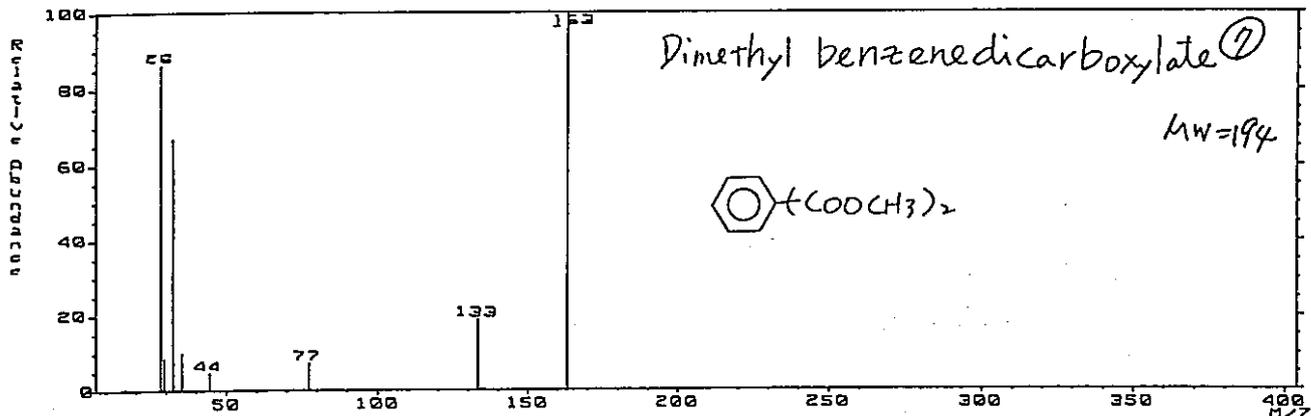
DATA FILE: OKE030K:3 11-MAR-97 21:06
 SPECTRUM Data File: OKE030K:3
 OK-T401600
 (559) (554) (coeff. 1.00) BP: m/z 59.0000 Int. 2.1911 LV 0.00



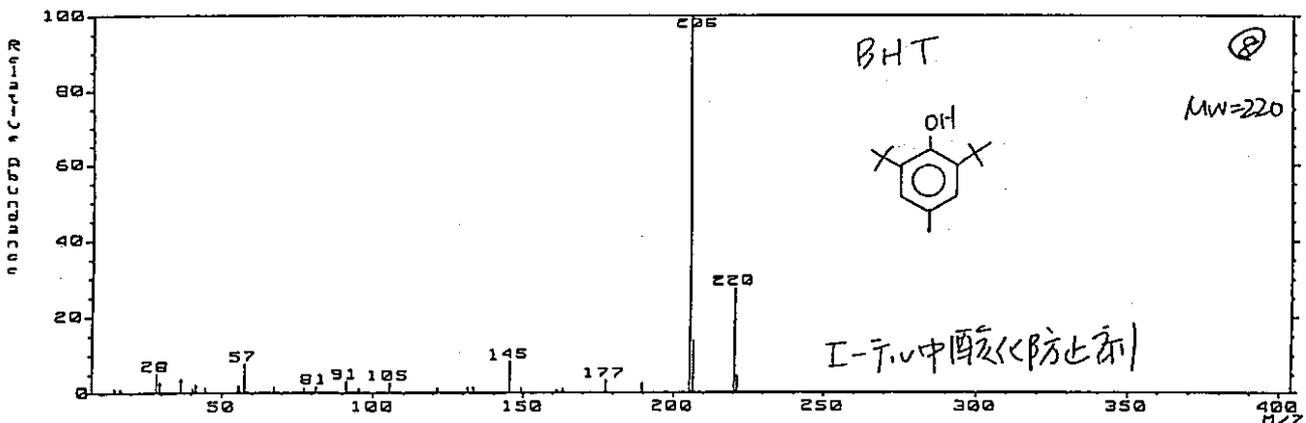
DATA FILE: OKE030K:3 11-MAR-97 21:06
 SPECTRUM Data File: OKE030K:3
 OK-T401600
 (60) (537) (coeff. 1.00) BP: m/z 74.0000 Int. 2.0171 LV 0.00



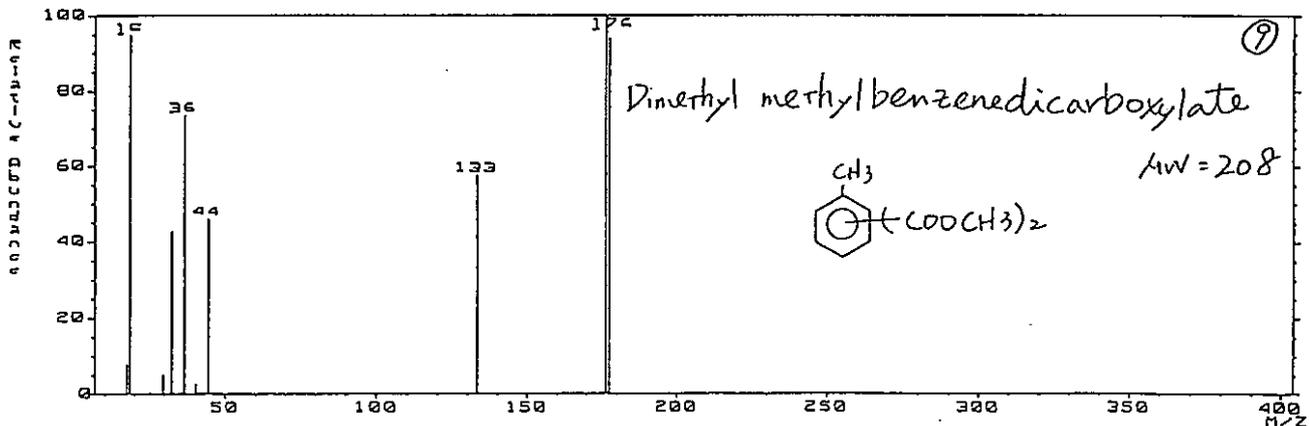
DATA FILE: OKE030K;3 11-MAR-97 21:06
 MASS SPECTRUM Data File: OKE030K;3
 # (986) (910) (900) BP: m/z 163.0000 Int. 2.6122 LV 0.00



DATA FILE: OKE030K;3 11-MAR-97 21:06
 MASS SPECTRUM Data File: OKE030K;3
 # (986) (963) (900) BP: m/z 205.0000 Int. 15.7943 LV 0.00



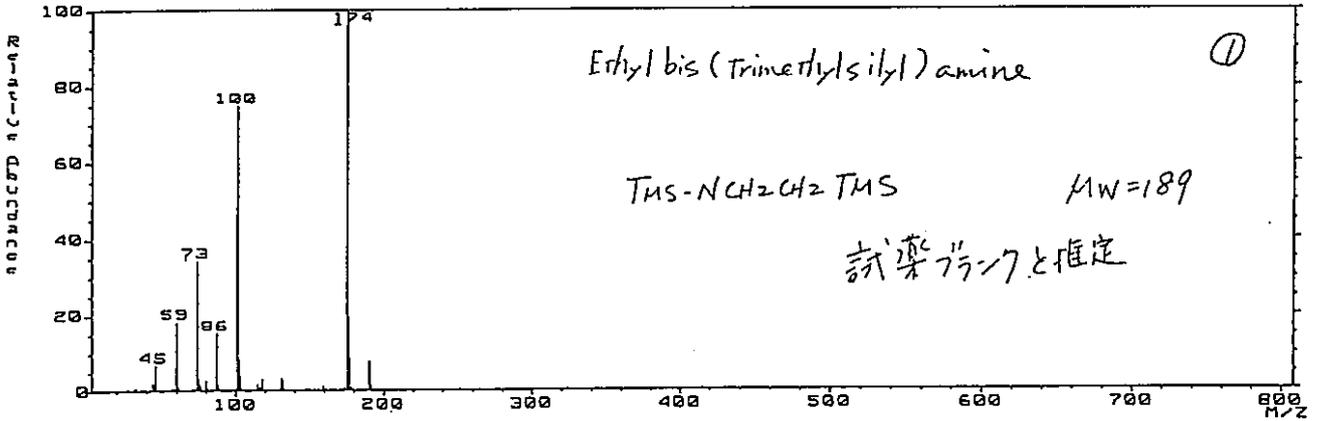
DATA FILE: OKE030K;3 11-MAR-97 21:06
 MASS SPECTRUM Data File: OKE030K;3
 # (989) (920) (900) BP: m/z 176.0000 Int. 0.5523 LV 0.00



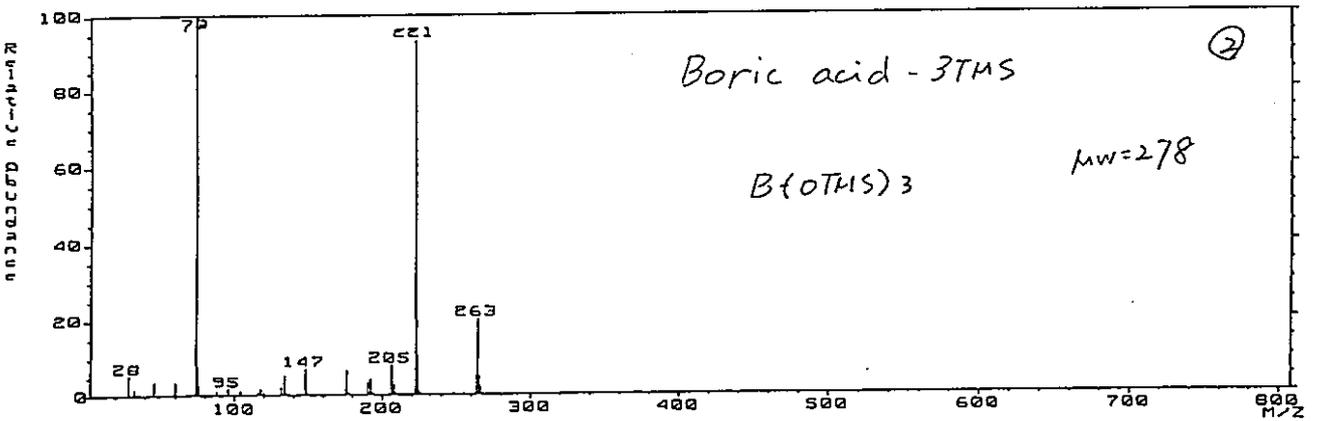
参考資料- 1 1

AH試験, 1095d 浸出液 TMS化物のGC/MS マススペクトル 解析データ No.1~No.10

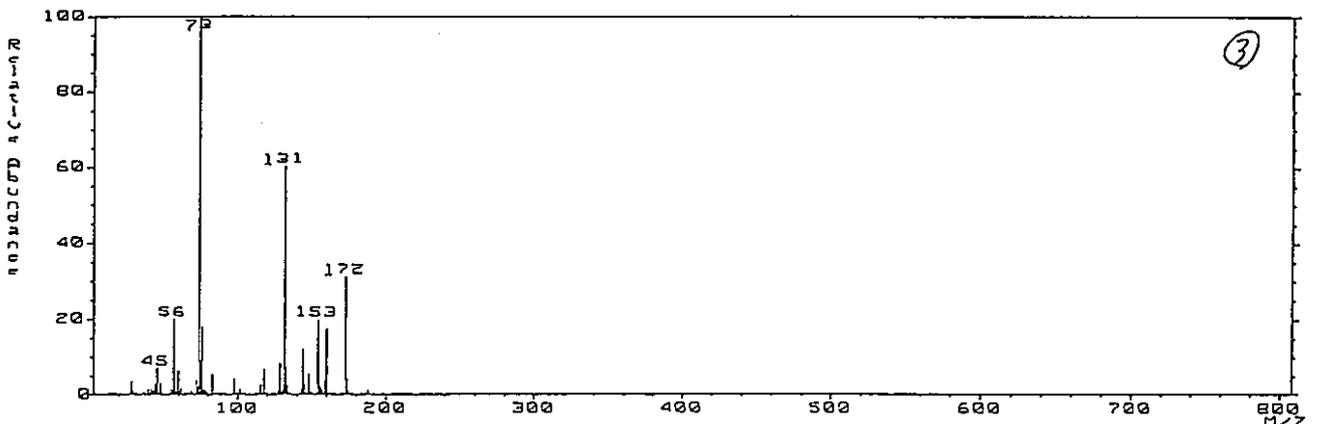
MASS SPECTRUM Data File: IE100K:1 18-OCT-96 13:28
 Sample: 19-TMS OK-T401688
 # (309) I (312) [coeff. 1.00] GC 51.66 BP: m/z 174.0000 Int. 416.5775 LV 0.00



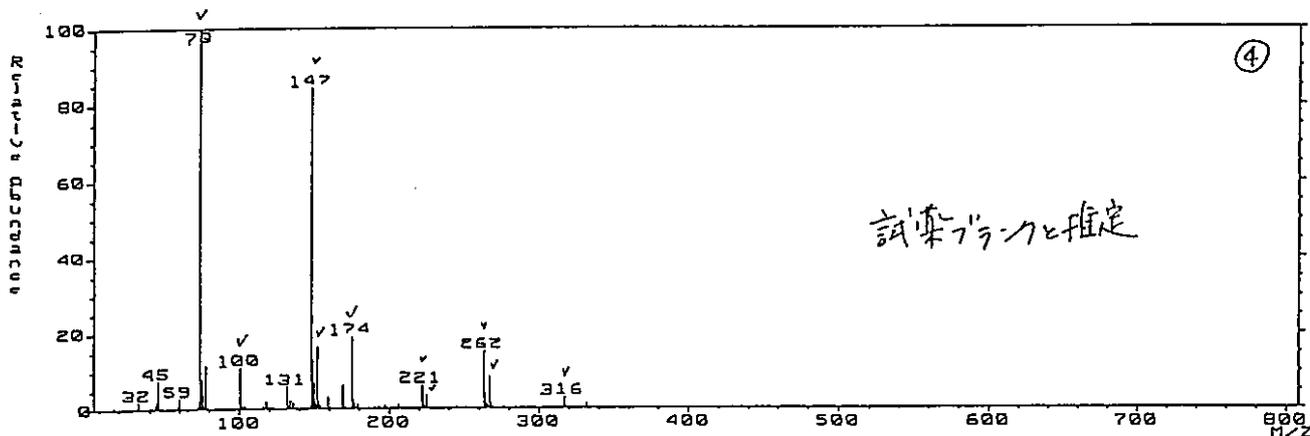
MASS SPECTRUM Data File: IE100K:1 18-OCT-96 13:28
 Sample: 19-TMS OK-T401688
 # (366) I (364) [coeff. 1.00] GC 58.16 BP: m/z 73.0000 Int. 130.9465 LV 0.00



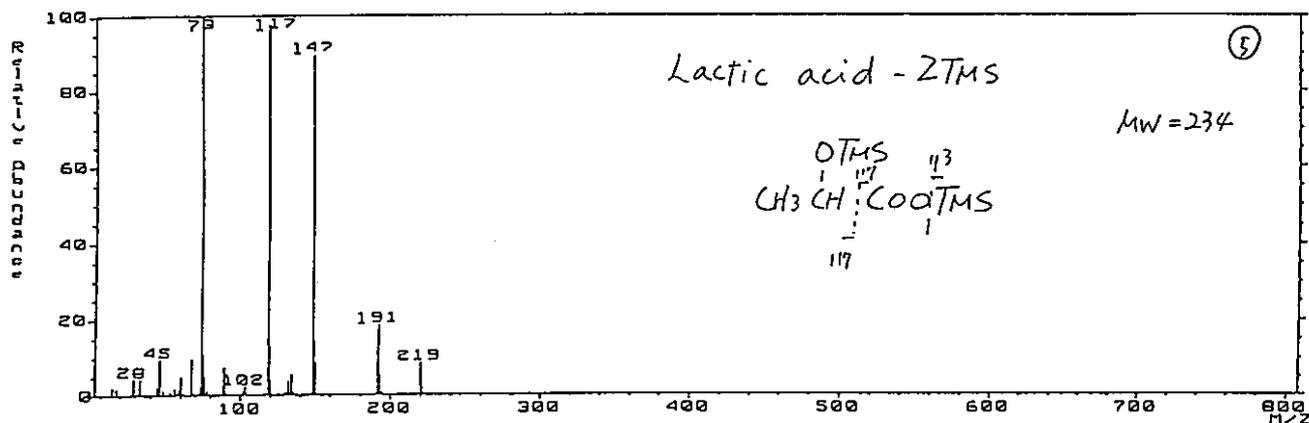
MASS SPECTRUM Data File: IE100K:1 18-OCT-96 13:28
 Sample: 19-TMS OK-T401688
 # (366) I (364) [coeff. 1.00] GC 59.56 BP: m/z 73.0000 Int. 87.3582 LV 0.00



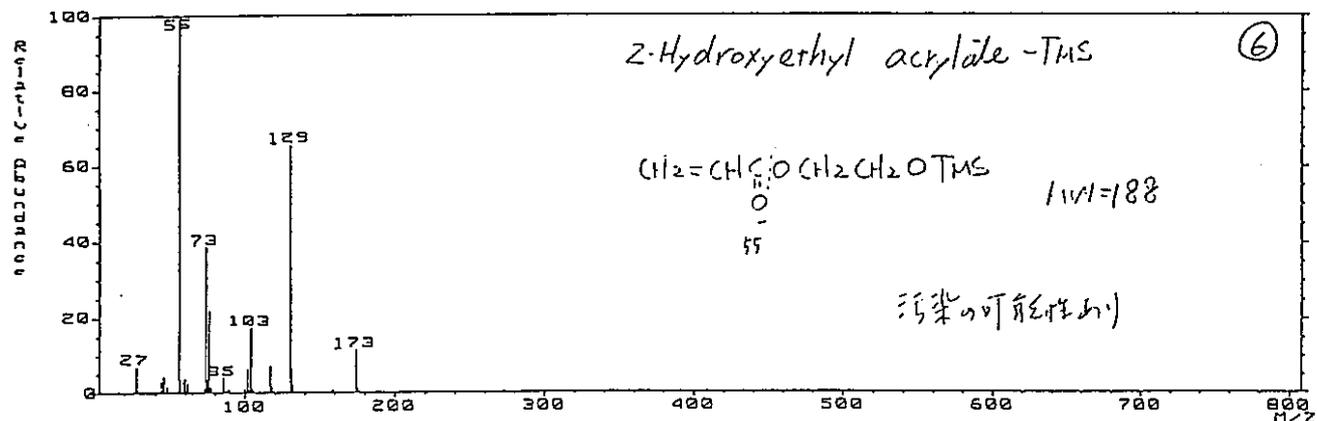
MASS SPECTRUM Data File: IE180K:1 18-OCT-96 13:28
 Sample: 19-TMS OK-T401688 GC 69.8c BP: m/z 73.0000 Int. 118.7822 LV 0.00
 Scan# (467) EI (404) [coeff. 1.00]



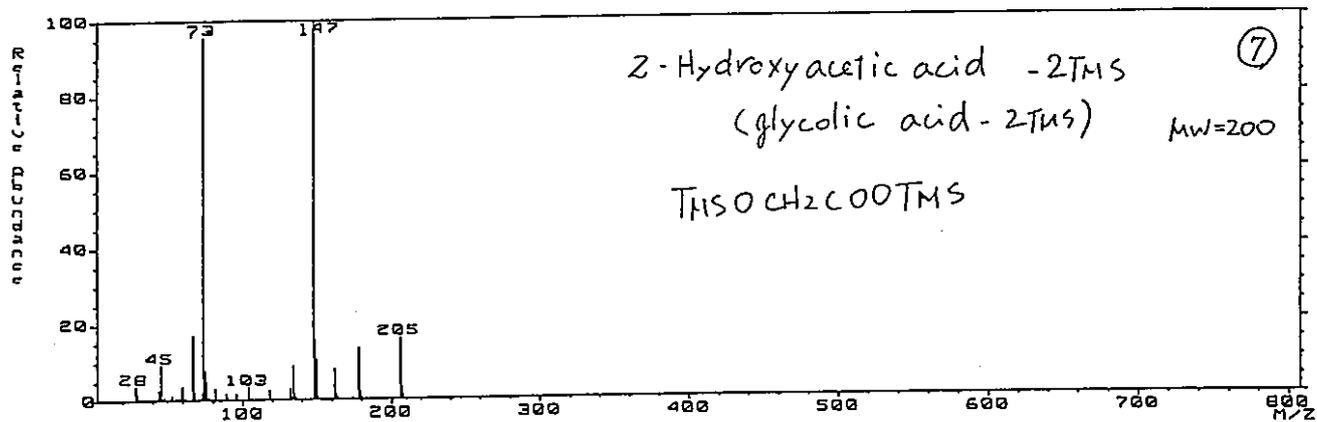
MASS SPECTRUM Data File: IE180K:1 18-OCT-96 13:28
 Sample: 19-TMS OK-T401688 GC 69.8c BP: m/z 73.0000 Int. 38.0692 LV 0.00
 Scan# (434) EI (432) [coeff. 1.00]



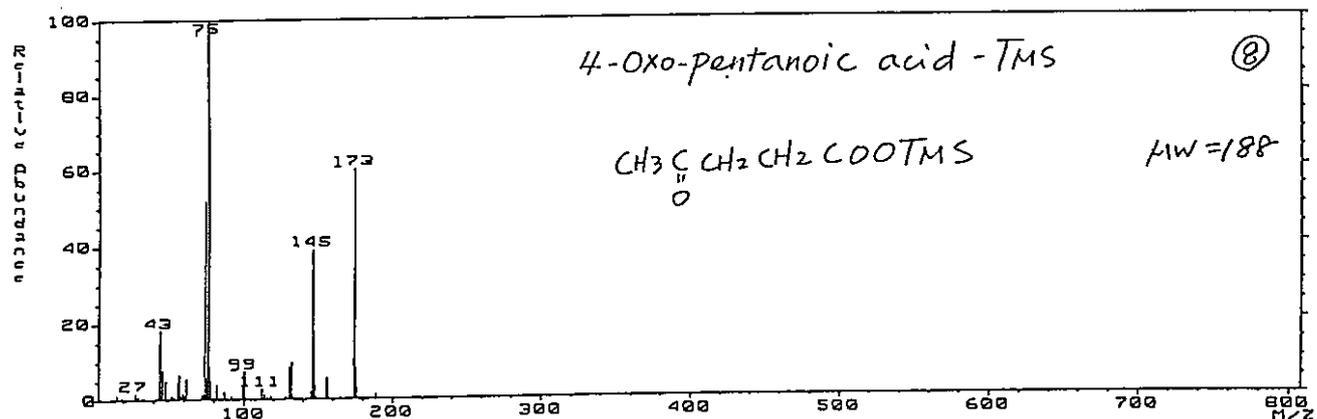
MASS SPECTRUM Data File: IE180K:1 18-OCT-96 13:28
 Sample: 26-TMS OK-T401688 GC 70.8c BP: m/z 55.0000 Int. 153.5860 LV 0.00
 Scan# (467) EI (449) [coeff. 1.00]



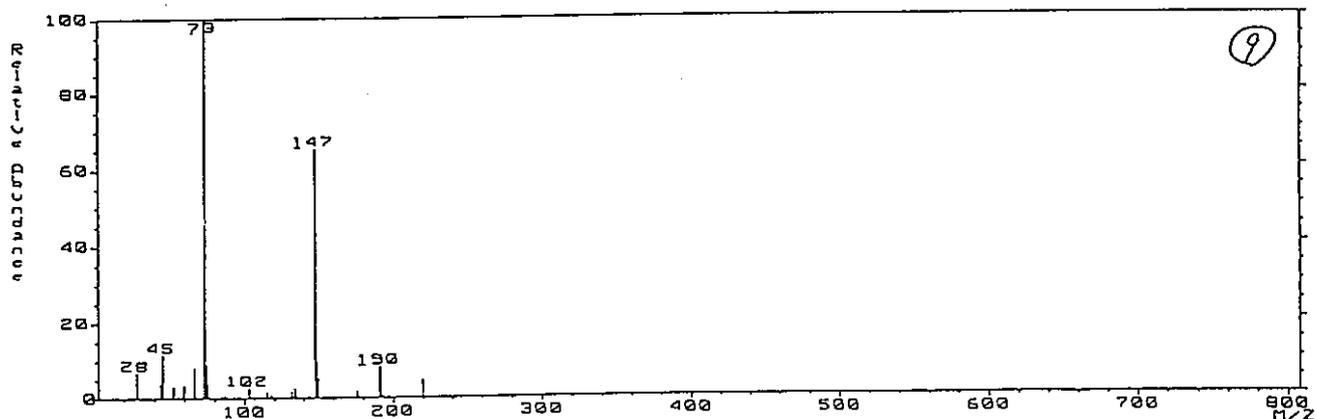
MASS SPECTRUM Data File: IE100K:1 18-OCT-96 13:28
 TMS-19-TMS OK-T401688
 BP: m/z 147.0000 Int. 60.6125 LV 0.00
 Scan# (500) (452) (coeff. 1.00)



MASS SPECTRUM Data File: IE100K:1 18-OCT-96 13:28
 TMS-19-TMS OK-T401688
 BP: m/z 75.0000 Int. 151.0007 LV 0.00
 Scan# (511) (508) (coeff. 1.00)



MASS SPECTRUM Data File: IE100K:1 18-OCT-96 13:28
 TMS-19-TMS OK-T401688
 BP: m/z 73.0000 Int. 80.8366 LV 0.00
 Scan# (516) (519) (coeff. 1.00)



MASS SPECTRUM Data File: IE100K;1 18-OCT-96 13:28
Sample: AH-19-TMS OK-T401600
Scan# (552) - (547) GC 85.56 BP: m/z 147.0000 Int. 1166.9870 LV 0.00
(552) - (547) [coef. 1.00]

