

TN8420 89-010

PNC ~~18420-88-001~~

内部資料

本資料は 年 月 日付けで登録区分、
変更する。

2001. 6. 20

[技術情報室]

アスファルト固化体及びプラスチック固化体 の劣化等に関する調査

1989年4月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所 環境施設部
処理第一課



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

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

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

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2001

の目的
F 特ニ
3の2

use
シ

1989年4月



アスファルト固化体及びプラスチック固化体の劣化等に関する調査

実施責任者 落合健一
報告者 村山保美, 菅原 勉
久保木昭*, 若林 徹*

要 旨

低レベル廃棄物のアスファルト固化体及びプラスチック固化体の長期的健全性評価の一環として、①アスファルト及びプラスチックの微生物分解等に関する一般情報、②同材料の耐候性等に関する一般情報、③低レベル廃棄物管理におけるアスファルト固化体及びプラスチック固化体の微生物分解並に④同固化体の耐候性等についての国内外の技術情報も収集し、それを活用し易い形に整理した。

情報検索は、各種データベースを用い、過去最大11年間の国内外文献及び特許情報も機械検索、更にマニュアル抽出を行い、合計73件の技術情報も収集した。

①～④項については、それらの内容抄録も、項目別、重要度のランク別に整理した文献リスト、並びに計28件の重要度Aランク情報について、技術内容を要約した要約集を作成した。

なお、重要度Aランク情報については、それらの原文も技術資料集として別に取りまとめた。

目 次

1. まえがき	1
2. 情報検索	2
2.1 検索方法	2
2.2 検索結果	2
2.2.1 アスファルト及びプラスチックの劣化等に関する 一般的技術情報	2
2.2.2 低レベル放射性廃棄物管理におけるアスファルト 及びプラスチックの劣化等に関する技術情報	3
3. 主要情報の整理	4
4. 重要情報の内容要約	6
要約集	13
1. アスファルト及びプラスチックの微生物分解等に関する 一般情報	13
2. アスファルト及びプラスチックの耐候性等に関する 一般情報	53

3. 低レベル放射性廃棄物管理における固化体
の微生物分解等に関する情報 ----- 135
4. 低レベル放射性廃棄物管理における固化体
の耐候性等に関する情報 ----- 215
5. あとがき ----- 244

付録

1. アスファルト及びプラスチックの微生物分解等
に関する一般情報 ----- 245
2. アスファルト及びプラスチックの耐候性等
に関する一般情報 ----- 254
3. 低レベル放射性廃棄物管理における固化体
の微生物分解等に関する情報 ----- 270
4. 低レベル放射性廃棄物管理における固化体
の耐候性等に関する情報 ----- 281

1. まえがき

使用済燃料再処理工場の運転により、低放射性生濃縮廃液及び廃溶媒が発生するが、濃縮廃液はアスファルト固化され、廃溶媒はドデカンとTBP(トリブチリン酸)に分離し、TBPをプラスチック固化する。これらの固化体はドラムに収納され貯蔵施設において長期保管され、また将来的には地中埋設処分が計画されている。

しかし、いずれも有機物であるため微生物及び気象条件等により浸食または劣化され固化体の長期的な健全性が損なわれる恐れがある。

本調査は、アスファルト固化体及びプラスチック固化体の長期的健全性評価の一環として、微生物もしくは一般的生物による分解・浸食並びに太陽光線、降雨、温度等の気象条件による劣化(耐候性)等に関する国内外の産業界や実験等によって得られた技術情報も収集、整理することも目的とする。

2. 情報検索

2.1 検索方法

過去最大11年間に於ける国内外の技術情報も表1に示すデータベースを用いて機械検索を行い、次いで得られた抄録の中から当該技術に関するものをマニュアル抽出する。マニュアル抽出の後、情報内容の重要度によりA、Bの2つにランク付けを行った。

表1 検索に使用したデータベース

情報	データベース	分野	プロデューサー
文献	JICST	自然科学全般	日本科学技術情報センター
	NTIS	同上	National Technical Information Service
	INIS	エネルギー	International Nuclear Information System
特許	CA	化学	Chemical Abstracts Service

2.2 検索結果

2.2.1 アスファルト及びプラスチックの劣化等に関する一般的技術情報

一般的技術情報について表1 のデータベース中最もカバ-

範囲の広いJICSTによる検索結果を表2に示す。

表2 JICSTによる一般情報の検索結果

技術内容	検索期間	回答件数	マニュアル抽出	重要度分類	
				A	B
微生物分解等	'79/4 ~ '89/3	194	17	6	11
耐候性	'84/1 ~ '89/3	218	34	9	25
計		412	51	15	36

プラスチックの耐候性に関する情報は膨大であるため、プラスチックの種類(キーワード)をプラスチック一般、エポキシ樹脂、ポリ塩化ビニルに限定して検索を行った。

微生物分解等による劣化のうち、微生物以外の一般的な生物による侵食に関するものは、回答件数が4件と極めて少なかった。

2.2.2 低レベル放射性廃棄物管理におけるアスファルト及びプラスチックの劣化等に関する技術情報

各種データベースによる検索結果を表3に示す。

JICST及びCAについては、固化方法に関する情報が多いため、回答件数に対するマニュアル抽出率が低くなっている。

表3 各種データベースによる低レベル放射性生廃棄物管理における技術情報の検索結果

技術内容	検索期間	回答件数	マニュアル抽出	重要度分類	
				A	B
微生物分解					
INIS	'78/1 ~ '89/1	49	3	2	1
NTIS	'79/1 ~ '89/2	9	4	2	2
耐候性					
INIS	'78/1 ~ '89/1	8	4	2	2
NTIS	'79/1 ~ '89/2	6	3	1	2
JICST	'81/4 ~ '89/3	254 ^{注1)}	8	6	2
CA	'67 ~ '89	21 ^{注2)}	0	0	0
計		347	22	13	9

注1) 情報の抽出誤れを避けるため、「低レベル放射性生廃棄物の固化」に関するものをすべて抽出

2) 同上の理由により、「放射性生廃棄物に関連するアスファルトまたはプラスチック」に関するものをすべて抽出

3. 主要情報の整理

2項に示したように、マニュアル抽出、A、Bのランク付けを行った主要情報は、合計 73 件となり、これら主要情報の項目別の件数は以下の通りである。

(1) アスファルト及びプラスチックの劣化等に関

する一般情報 ----- 51 件 (内 A ランク 15 件)

・微生物分解等に関する情報 ---- 17 件 (内 A ランク 6 件)

・耐候性等に関する情報 ----- 34 件 (内 A ランク 9 件)

(2) 低レベル廃棄物管理における固化体

の劣化等に関する情報 ----- 22 件 (内 A ランク 13 件)

・微生物分解等に関する情報 ---- 15 件 (内 A ランク 10 件)

・耐候性等に関する情報 ----- 7 件 (内 A ランク 3 件)

これら主要情報の内容抄録を上記項目別、ランク別に分類したものを文献リストとして付録 1~4 に添付する。

また、4 項の重要情報の要約における対象情報との対応と便利をよう、微生物分解等に関する一般情報には B-1~B-17, 耐候性等に関する一般情報には W-1~W-34, 低レベル放射性廃棄物管理における固化体の微生物分解関係には RB-1~RB15, 耐候性関係には RW-1~RW-7 の No. を付してある。

なお、主要情報のうち A ランク情報を重要情報とし、これについては、文献の原文を技術資料集として別に取りまとめた。

4. 重要情報の内容要約

Aランクの重要情報について原文を通読の上、和文要旨を作成し、関連する図及び表に簡単な説明を付した要約集を以下のように項目別に作成した。

- 1 アスファルト及びプラスチックの微生物分解等に関する一般情報 (B-1~B-6)
- 2 アスファルト及びプラスチックの耐候性等に関する一般情報 (W-1~W-9)
- 3 低レベル廃棄物管理における固化体の微生物分解等に関する情報 (RB-1~RB-10)
- 4 低レベル廃棄物管理における固化体の耐候性等に関する情報 (RW-1~RW-3)

上記項目について、内容別に、若干の考察を含め、主要な点をまとめると次のようになる。

(1) アスファルト及びプラスチックの微生物分解等に関する一般情報について

ポリ塩化ビニル(PVC)は、可塑剤を加えて軟質にした可塑化PVCと、可塑剤を加えずにそのままパイプなどに加工する軟質PVC

に分類される。B-1, B-2 および B-4 は何れも可塑化PVCの微生物分解に関する報告である。

B-1 は微生物分解についてのレビューで、PVC そのものは分解されないが、可塑剤が分解されるため製品が劣化するとしている。

B-2 は、カビとバクテリアが変態共生系をつくる場合は、カビが優勢集団となるので、殺カビ剤によりカビの成長を抑えれば、バクテリアによる劣化が防げるとしている。

B-4 でも、電線の被覆に用いるPVC配合物で可塑剤の選択が、微生物分解の観点から重要であることを強調している。

B-5 はPVCを含むプラスチックの微生物分解のラポテスト法の紹介である。

B-3 は、防水樹脂やプリント配線用基材としてのエポキシ樹脂が、カビやバクテリアに侵される例を紹介している。

アスファルトまたはプラスチックが一般的な生物例えは齧歯類によって侵食される例は、少なくとも報告されたものとしては、ほとんど見当たらない。B-6 はアスファルト乳剤を野兎の忌避剤として用い、ヒノキ食害に対し顕著な効果があったとの報告であるが、アスファルトが一般的な生物の侵食を受け難い例を示すものである。

なお、微生物分解等に関する一般情報では、アスファルトに関するものはこの1件のみである。

(2) アスファルト及びプラスチックの耐候性等に関する一般情報について

W-1, W-4, W-6, W-8 および W-9 の5件は PVC の耐候性に関する報告である。

W-1 は 暗所貯蔵における機械的性質とくに耐衝撃性の経時変化, W-4 は 工場の排水池の内張に使用されていた PVC の劣化状況の調査報告である。

W-6 は PVC を含む高分子の光劣化機構, W-8 は PVC 劣化の初期段階における着色現象のレーザラマン分光分析による解析である。

W-9 は重合時に可塑剤を添加することにより耐候性の向上を図ったものである。

W-3, W-5 および W-7 は エポキシ樹脂の耐候性に関する報告である。

W-3 は接着剤としてのエポキシ樹脂についての報告であり、可塑

剤やPVCなどで変性したエポキシ樹脂の屋外暴露試験も行っている。何で変性するかによって異なるが、100日で40~80%の強度低下が認められている。

W-5はエポキシ樹脂を含むパイプライン被覆材の耐候性試験結果、W-7は絶縁材料としてのエポキシ樹脂の屋外暴露試験結果で、W-7では樹脂の種類、配合材により耐候性が左右され、樹脂についてはシクロ系がビス系より優れているとの結果が得られている。

W-2では、アスファルトにおいて飽和化合物とアスファルテンの比が2~3のプローンアスファルトが促進耐候性試験で良好な結果を示したとしているが、肝心の耐候性データは示されていない。

(3) 低レベル廃棄物管理における固化体の微生物分解等に関する情報について

RB-1はアスファルト固化体とビニルエステル系樹脂固化体のカビ・バクテリア抵抗性について、侵される場合もあり、侵されない場合もあるというような定性的な記述をしている。

RB-8は、RB-1と内容が類似しているが、熱サイクルによる

安定性テストについても触れている。

RB-2はアスファルトの微生物分解の定量的ラボ評価で、土壌中の分解速度を 5.5×10^{-4} cm/年と見積っている。

RB-6は最終貯蔵場におけるアスファルト固化体に対する微生物の作用につき、予備実験と広範囲の考察も行っている。

他に、アスファルトの微生物分解のラボ評価に関するものとしてRB-3、RB-4およびRB-10がある。

RB-4およびRB-10では微生物による劣化のラボテスト方法、RB-3ではラボテスト結果が紹介されているが、何れもテスト方法が異なっている。RB-4では、アスファルトの微生物による劣化例も紹介されているが、舗装や埋設管被覆アスファルトの劣化例が記述されているのみである。

RB-3のラボテスト結果でも、アスファルト固化体の微生物劣化に直接関係するデータや実際の処理場の環境での劣化の可能性を示唆するテスト結果は示されていない。

RB-5はNRCのTechnical Position (TP)に基づき微生物劣化を含む固化体の安定性試験結果、RB-9は同じくNRCのBranch

Technical Positionの紹介である。

RB-9では, Branch Technical Positionは TPより厳しい規定となっているが, 試験方法はその大部分が埋設サイトの条件を代表していないのを見直しが必要であるとしている。

(4) 低レベル廃棄物管理における固化体の耐候性等に関する情報について

RW-1はDOEの低レベル廃棄物管理計画の一環として, ハンフォードの浅地層埋設サイトに建設された, 固化体の浸出テストのためのフィールドライントー4 設備の紹介である。

RW-2およびRW-3は, それぞれアスファルト表面とコンクリート表面とに堆積した放射性能の風化作用と汚染除去を模擬実験で調べている。放射性物質の崩壊以外に降雨等での放射性物質の移動・消失が認められ, その程度を次の定数として示している。

放射性物質の種類により移動・消失に差があること, アスファルトやコンクリートの表面状態によっても異なることなどが示されている。

要約集

1. アスファルト及びプラスチックの微生物分解等に関する一般情報

B-1 Appl Polym Symp NO.35 ('79)

合成高分子の生分解

E. KÜSTER (Giessen 大学, 西独)

合成高分子(ポリマー・プラスチック)の生物分解について、従来の報告のレビューを行った。合成高分子の用途は益々、広がっていて、その多くは、高安定性(微生物も含む外部に対する大きな抵抗性)を要求しているが、廃棄される場合は、ある程度速やかに分解されることが望ましい。

Hueck は プラスチックの微生物劣化を (a) 白蟻・昆虫・齧歯類による細分化、(b) プラスチック表面への土壌等の付着・汚水の発生、これによりカビなどが付着出来るようになる。(c) 化学作用の開始 (i) プラスチック中の各種成分を栄養源とする同化作用 (ii) 微生物からの腐食性物質による異化(分解代謝)作用のステップで進行するとした。

Wallhäuser は、(i) ポリマーを炭素源(または窒素源)と

して利用する微生物分解(Ⅱ)可塑剤や添加物などに限定される見掛けの微生物分解(Ⅲ)発熱や代謝等の微生物の間接作用とに分類した。

Table I のように合成高分子の多くは微生物に侵され難いが、条件によって左右される。

低分子量ポリエチレンではカビを生じ、PVCでも軟質の場合は容易に分解される。

軟質プラスチック製品製造に不可欠な可塑剤は、微生物がプラスチック上で繁殖するには最良の栄養源と

TABLE I
Application and Microbial Resistance of Synthetic Polymers

Polymeric substance	Application	Microbial resistance
Polyethylene	Packaging films, insulation, containers	very high
Polypropylene		very high
Polyvinylchloride	Packaging films, foam	very high
Polyvinylidenechloride	Packaging films of high chemical stability	high
Polyvinylacetate	Packaging films, varnish fabrics	moderate
Polyvinylalcohol	Packaging films	high
Polyvinylbutyral		high
Polystyrene	Films, foam (Styropor)	high
Polymethylmethacrylate	Plexiglas	high
Polyacrylonitrile	Fabrics (Orlon, Dralon)	
Polytetrafluoroethylene	Insulation (Teflon)	high
Polytrifluorochloroethylene	Insulation (Hostafion)	high
Celluloseacetate	Acetate rayon	high
Cellulosenitrate	Celluloid	no resistance
Polyamides	Fabrics (Perlon, Nylon)	low
Polyethyleneterephthalate	Fabrics (Terylene, Diolen)	fair
Polyester resins	Mixed with glass fibers	
Polycarbonates	Utensils	
Silicone	Coatings	high
Phenolformaldehyde	Bakelite	high
Ureaformaldehyde		high
Melaminformaldehyde		no resistance

なる。可塑剤は大別して脂肪族系と非脂肪族系との2種があり、前者は特に分解され易い。

化学構造から(a)直鎖エステル系 (b)重合系 とに分類され、それらについて、微生物の分解に対する抵抗性がしらべられている。

塩ビに配合する安定剤の種類によって、バクテリア作用の程度が異なり、鉛系安定剤は、Ba/Ca系安定剤より侵され易い。錫系安定剤は微生物作用を受け易い。しかし一般的に、安定剤と顔料がプラスチックの生物劣化に重要な意味を持つことは殆んどない。^{注1)}

ポリマーそのものは疎水性で酵素が活動出来ないこともあって、通常は生物分解性ではない。ポリマーは極性溶媒にも非極性溶媒にも不溶である。分子量の増加は非極性溶媒に対する溶解度を減少させる結果、微生物抵抗性も増加する。C-Cの分岐も抵抗性増加に寄与する。

注1) R. E. Klausmeier and W. A. Jones, *Devel. Ind. Microbiol.*, I, 30 (1935)
安定剤や顔料の影響は、可塑剤程大きくない との意味と推定される。
(訳者注)

塩素含有量50%以下の塩化パラフィン(ポリ塩化ビニル)は、微生物によって分解される。塩素含有量50%をかなり超えるPVCや塩化ビニルモノマーは、微生物分解を受けるとは全くない。

上記により、高分子量のポリマーは、微生物分解抵抗性があると結論づけたいが、我々はこれが一般的に成立すると言い切れないうし、加えて微生物は、反応性の大きい不飽和化合物の方が利用し易いという仮定すら、今のところ未だ証明されていない。

プラスチック、可塑剤、添加剤から分離されたカビの種類はかなり多い。カビがプラスチックを汚染する前に、バクテリアが先行し、カビが侵し易くなることがある。

セバシン酸ジイソオクチルで可塑化したPVCは、*Pseudomonas* と、*Brevibacterium* とで分解され、重量が20%減じ、柔軟性を失った。

ジエチレングリコールで成長し、モノエチレングリコールでは成長

しないバクテリアが"ポリエチレングリコール"から分離されているが未確認である。

ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、アミノプラスチック、フェノール樹脂など種々のプラスチックと、微生物が分解可能な添加剤(例えば50%のセルロースを含むアミノプラスチック、50%の鋸屑を含むフェノール樹脂)からなる堆肥廃棄物から、*Streptomyces* を分離した。これら微生物は、フィルム の穴や明らかに微生物に起因すると思われる破損の原因になる。

一方、プラスチックの分解が出来るように微生物を適応させることが示唆され、種々の試みが行なわれている。

プラスチック上で成長した微生物の代謝生成物は、ポリマーに滲透して好ましくない着色を引き起す。またカビの代謝生成物は、ポリアミドを劣化させる。カビが、酸を作り得ることは、カビがプラスチックを侵すためには重要なことと思われる。^{注2)}

土壌中では生物による多数の劣化・分解が行われている。分解を活発に行うカビやバクテリアの大部分は、土壌中の

注2) A. Azadi-Bakhsh, Dissertation, Giessen, 1972

酸がプラスチック劣化のキッカケを作ることを示すものであろう(訳者注)。

微生物である。

ポリマーの生物分解の最初の試験は、それらを土壤中に埋めること³⁾で始った。

空気の十分な供給も考慮した(好気性条件下での)実験は多数あって、小さな改良が加えられながら応用されている。

生物学的実験法と別に、生物分解の検出や決定のためにプラスチックの機械的、物理的、化学的変化をしるべ³⁾ることも行われる。

生物劣化防止のためには、殺菌剤を添加する方法がある。逆に、生物劣化を加速するための方法も考えられていて、それによると、分解時間は $1/2 \sim 1/16$ 倍になるという。

光で劣化させたり、機械で粉碎したポリマー微粉は、生物³⁾的酸化分解を受け易くなることが知られている。ポリプロピレンとポリエチレンテレフタレート³⁾の市販フィルムを、光劣化させた後、カビによる通常の試験³⁾で生分解性にならなかったとの観察があるが、これはカビの選抜、微生物の共働作用、培養期間に問題があったためと説明されている。

注3) 通常の試験についての具体的な説明はされていない。プラスチックフィルムの通常試験法としてフィルムの重量や強度の変化を測って劣化をしるべ³⁾たものと推定する。(訳者注)

可塑化PVCの生物分解とその防止

E. BESSEMS (Akzo Chemie America)

ルーフィング(屋根材)、シャワーカーテン、人工池の内張りなど、水によく触れるところに軟質塩ビ(可塑化塩ビ)を用いた場合、しばしばカビの被害を受けることはよく知られている。これは好適条件下でのカビの成長によるものであるが、この成長には水と栄養分(水溶性の有機炭素と窒素)とが必要で、この^{注1)}栄養分はフィルムから水中にとけ出すか、水の多い状態に置かれたフィルム上に^{注2)}沈積することで供給される。

栄養分以外の要因として、温度、pH、酸素の有無があげられ、酸素が充分なときは(好気性条件)、炭素分は CO_2 になる。不充分なとき(嫌気性条件)は、種々の有機酸類を生じ、フィルムの品質劣化や汚損を招く。

注1) フィilm中の成分、例えば可塑剤などが拡散・溶出(微量)する。

注2) 上記注1)で溶出したフィルム成分が水の蒸発で沈積したり、外界の水溶性・不溶性成分の沈着・堆積などが考えられる。

従来の文献によれば、軟質塩ビの微生物による劣化は、ほとんどが配合剤中の可塑剤とその他の物質の水層への溶出によるものであることを示している。また可塑剤の水層への移動は温度律速であるから微生物には高温の方が望ましい。この温度効果をしらべるため、著者らは異なる2種の可塑剤を含むフィルムを作成し、このフィルムをそれぞれ20℃と45℃の流水中に浸漬した後、20℃の恒湿槽中で数種のカビを接種・培養した。

Fig. 2は、フィルム表面でのカビの成長をしらべる方法で

Table 1

配合 フィルム名	可 塑 剤	PVC
I	(DIDP) ジソデシルフタレート 35 ^部 エポキシ化大豆油 5 (ESO)	60 ^部
II	(DIDP) ジソデシルフタレート 35 ^部 ジエチルヘキシルフタレート 5 (DOP)	60 ^部

浸漬温度 20℃
 45℃

浸漬期間 8週間

接種・培養温度 20℃

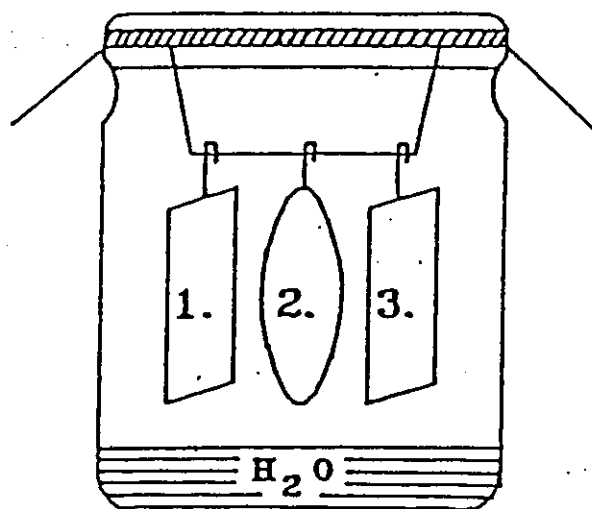
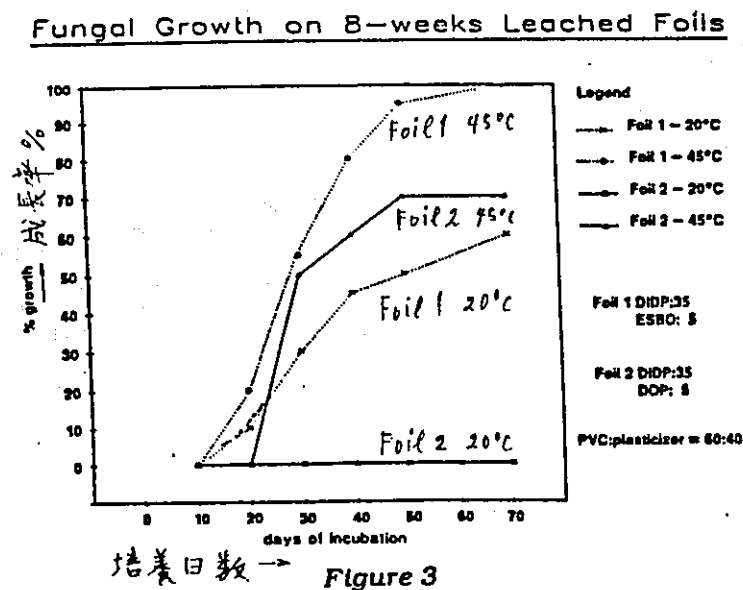


Fig. 2. The Weckglass Method is another procedure used to determine the fungal resistance of vinyl products. This method, which more closely simulates practical conditions, differs from the usual agar plate methods in that samples are suspended in a humid environment and then inoculated with a fungal spore suspension. Spore re-inoculation is continuously provided by a piece of filter paper which is coated with nutrient agar and fungi, and also suspended within the weckglass (or preserving jar). Weekly readings are made at which the time percentage of fungal coverage or staining of the vinyl specimen is noted.

1と3とは Table 1 の処方で作られた PVC フィルム、2はカビを含んだ培地である。Fig. 2 の保存瓶中は水蒸気飽和状態に保たれ、かつ酸素は外部と自由に流通出来る状態に保たれている。

各試料でのカビの成長を一定時間毎に記録し Fig. 3 を作った。明らかに 45°C の方がカビの成長が盛んであり、浸漬温度の差による違いが明らかに見られる。この差は栄養分の差、すなわち可塑剤量の相違による。フィルムに予防対策を施さない限り、多湿の熱帯地域はもちろん、温暖地域でも軟質PVCへのカビの発生は避けられない。Fig. 3 は2種のフィルム間にカビの成長に差があり、これは可塑剤の組合せである ESO と、DOP の相違に



よると見なされる。そこでFig.4の可塑剤でカビの培養試験をした。カビは *aspergillus niger*, *trichoderma viride*, *paecilomyces varioti*, *penicillium funicolosum* の4種を用い、室温で15週間の培養実験を行った。比較対照物として砂糖を使った。結果はTable 1に示されるように可塑剤の種類によって、明らかな差が見られる。この結果から、カビによる侵され易さを目安に、可塑剤を分類出来ると考えている。すなわちFig.4のようになる。

上記実験と関連して、軟質PVC上の微生物の種類が問題になる。従来の実験で、カビと報告されたものが^{注3)}あり、屋根での観察も優勢種は黒色カビであった。

Table 1. The Susceptibility of Several Plasticisers to Fungal Attack.
The figures indicate the day at which growth was observed. The experiment ran over a period of 15 weeks.

Plasticizer	<i>Aspergillus niger</i>	<i>Trichoderma viride</i>	<i>Paecilomyces varioti</i>	<i>Penicillium funicolosum</i>
DOP	104	104	—	—
DINP	—	—	—	—
DBP	—	59	104	—
DHP	—	—	—	—
DIOP	—	—	—	—
TOF	—	13	—	—
BBP	—	13	27	13
DIDP	—	13	—	—
DOA	6	6	13	13
ESO	6	27	22	6
Saccharose	6	6	6	6

Fig. 4

Difficult to attack:	di-1-nonylphthalate	DINP
	dihexy phthalate	DHP
	di-1-octyl phthalate	DIOP
Moderate to attack:	di-2-ethylhexyl phthalate	DOP
	dibutyl phthalate	DBP
	tri-2-ethylhexyl phosphate	TOF
Easy to attack:	di-2-ethylhexyl adipate	DOA
	epoxydized soybean oil	ESO

注3) 著者らの西独・フランスの屋根被覆フィルムに関する調査

軟質塩ビからバクテリアが分離されたこともあるが、優勢集団として見出されたことはなかった。フィルム上ではカビが優勢集団であることは、ある種の可塑剤が、容易にカビにより低分子量の有機化合物に分解され、その際の栄養分となっていると云うことから説明出来る。

カビは、ある種の適応で、大きな分子を小さな分子に分解出来る酵素系を持っていることがわかっている。このようにして出来た低分子量化合物は、バクテリアも、養分として利用出来る。したがってバクテリアの成長は、カビの成長速度に依存し、決して微生物集団で優勢とはならない。プラスチックフィルム上で、カビとバクテリアの間で、変態^{注4)}共生系をつくっていることは、ほぼ間違いない。

こう仮定すると、プラスチックフィルムの微生物の侵食は、カビの成長・発育を抑えれば充分に防ぐことが出来る。よって軟質塩ビ用殺菌剤は、殺カビ性またはカビの発育阻害性があればよい。カビの成長抑止性のすぐ

注4) 変態共生 (metabiosis): ある生物が、その生活環境を他の生物に依存する生活方式

れた殺菌剤としては、通常、10,10'オキシビスフェノキシアルシン (OBPA) が考えられる。カビやバクテリアの成長を抑える最小濃度を、殺菌剤の MIC 値 (*minimum inhibitory concentration*) として表わす。この MIC は、殺菌剤に固有のものであるが、微生物の種類で異なり、OBPA では Table 2 のような結果である。これから、フィルム表面に 10 ppm の OBPA があれば、カビの成長は抑えられ、バクテリアの成長も抑えられる。フィルム内部の OBPA は、表面への供給源となり、表面での OBPA の濃度はフィルムにするとき配合した量に依存する。配合成分の表面への移動には、種々の要因が関係するが、経験上、OBPA の配合量は、屋外で使用するものについては、最小 500 ppm 程度が必要であろう。

Table 2. Minimum Inhibition Concentrations of OBPA against a Variety of Fungi and Bacteria.

Microorganism	MIC in ppm OBPA
Bacteria:	
<i>Pseudomona aeruginosa</i>	300
<i>Staphylococcus aureus</i>	18.75
<i>Escherichia coli</i>	75
<i>Streptococcus faecalis</i>	18.75
<i>Bacillus cereus</i>	18.75
Fungi:	
<i>Aspergillus niger</i>	5
<i>Penicillium funiculosum</i>	10
<i>Chaetomium globosum</i>	5
<i>Trichoderma viride</i>	1.25

B-3 ポリマーダイジェスト VOL.31, NO.6 p.42-50 '79

プラスチックの分野における微生物による

障害の実態について II

井上 真由美 (井上微生物災害研)

1960年頃 アメリカでジェット機のアルミ製燃料タンクがカビや細菌によって侵され、腐食して燃料がもれる事故について多くの報告がなされた。同じ頃 航空自衛隊のジェット練習機にも類似の事故が発生し、調査研究の結果、アメリカ空軍の場合と同様の現象であることがわかった。すなわちジェット燃料中に20～30種の菌が生存し、そのなかのクラドスポリウム・レジネーというカビが燃料中で増殖し、アルミ合金製タンクも腐食することが実験的に証明された。

アルミ箔は包装材でもあり、単独で使われることもあるが、他の材料例えば紙やプラスチックフィルム

などとはり合わせたラミネートフィルムが広く用いられている。しかし、各種のラミネートフィルムは、試験の結果微生物抵抗性が低いことが確認されており、建材分野で広く用いられるアルミパネルについても同じ様なことが云える。すなわち、アクリル樹脂を純度の高いアルミニウムパネルに焼付塗装した内装材についての微生物分解試験では、28日後アクリル樹脂の表面が一面にカビで汚染され、70日後カビの作用で変質劣化した。さらに約1ヶ月後アクリル樹脂は非常にもろくなりアルミニウムの表面からはく離し、アルミの表面が腐蝕した。アクリル樹脂塗料はすぐれた点が多いが、微生物に侵され易いのは最大の欠点である。

アクリルエマルジョンタイプの接着剤、コーキング剤も使用中に黒色のカビに侵され易い。

シリコン樹脂は、電気絶縁材、シーラント、建築用、接着などきわめて広い用途があるが、クロカビ、クラドスポリウム、フザリウム、ペニシリウム、ケトミウムなどが発育しやすく次第に変質劣化する。またシリコンオイルも同様である。

エポキシ樹脂は、物理的・化学的に安定な性質をもつ材料であるが、カビの作用で劣質劣化することが研究調査の結果明らかになっている。

エポキシ樹脂製品が被害を受けた事例として (1) 防水樹脂 (2) 建築材料 (3) エポキシ塗料 (4) フォリント配線板が報告されている。

実験室で、エポキシ樹脂をホテトデキストロース寒天培地の表面にのせて、菌の胞子をふきつけ、 $30 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $95 \pm 5\%$ の条件で 6 ヶ月培養試験を行った。最初の 3 ヶ月位はまったくカビが発育せず、強度の劣化も認められなかったが、4 ヶ月を過ぎるころから試料の変色が起りカビの菌糸が表面に発育するようになり、機械的強度が急速に低下し、最終的に微生物抵抗性がないと判断された。細菌による試験結果も同様であった。

シリコン系、ポリウレタン系、フェノール系、ロジン系、エポキシ系のフォリント配線用各種基材について、クロカビ、ユウジカビ、アオカビ、トリコデルマ菌、ケトミウム菌を用いたカビ抵抗性試験が行われた。

ポリウレタン系 シリコン系、ロジン系では3週間で菌糸が発育し、絶縁不良となった。フェノール樹脂は50日後カビに侵された。また、エポキシ樹脂は50日では侵されなかったが、150~220日後樹脂の表面にひどいカビが発育するようになり(写真22)、微生物抵抗性が無いと判断された。

その他のフタル酸樹脂、ポリアミド樹脂、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂なども高温、高湿の環境でカビなどの土壌菌の作用によって、変質・劣化・崩壊・腐食の被害を受ける。ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンのような材料は比較的微生物の作用を受けにくいことがわかって
いるが、土壌中数年間保持すると変色や着色があらわれ、微生物の作用によってわずかにあるが変化したことを示した。

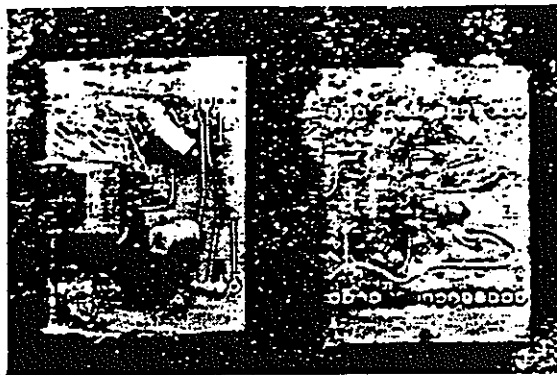


写真22 エポキシ樹脂プリント配線板のカビの被害

可塑化PVCの生物分解に及ぼす土中微生物の影響

区, Wolkober 他 (原報 Muanyag es Gumi, ハンガリー)

ある種の合成物は微生物の培養基となるが、地中や鉱山で使われるケーブルの外装の軟質PVCも条件によって生物分解を受けるおそれがある。

PVCも軟質化する可塑剤の大部分は、エステル型化合物に属する。エステルは、化学構造による違いはあるが、加水分解され易い。生物が関与する加水分解では、通常の加水分解と異なっており、微生物のエステル分解酵素が重要な役割を占める。

広範な研究の結果から、可塑剤は *Pseudomonas aeruginosa* に対して、抵抗性のあるもの、中程度抵抗性のもの、抵抗性のないもの、と3つに分けられる。最も安定なものは $C_8 - C_{13}$ のフタル酸エステルであり、最も抵抗性のないものは、脂肪族誘導体、ある

いはある種の重合体可塑剤である。

著者らは、殺菌した培養基中、 $6 \times 6 \text{ cm}$ 、厚さ約 0.5 mm の板上で模擬実験を行った。細菌数 $10^5/\text{ml}$ を接種し、時間をおいて生菌の数、換言すれば可塑剤の事実上の損失量を求めた。

比較的分解され難い DIOP (ジイソオクチルフタレート) と、分解され易い DOS (ジオクチルセバケート) での結果を Fig. 1 に示した。DIOP と DOS との差は明らかであり、長期経過後は、DIOS も分解される。

自然条件に近付けるため、庭園の土壌と廃水及び *Pseudomonas aeruginosa* も混合して試験した結果を Fig. 2 に示すが、DIOP、DOS 共に Fig. 1 より多く消費された。

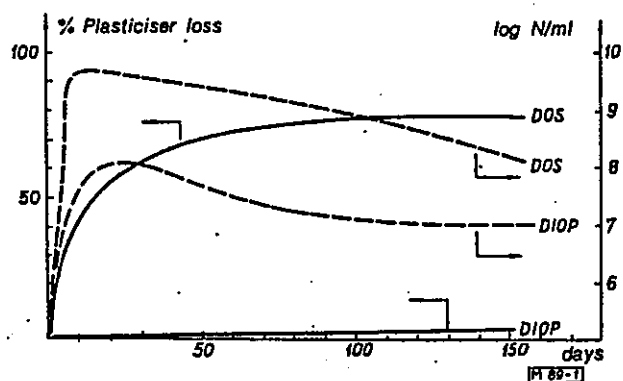


Fig. 1 Variation of log germ count or plasticiser loss in PVC plasticised with DIOP or DOS. Biological medium: culture medium + *Pseudomonas aeruginosa*

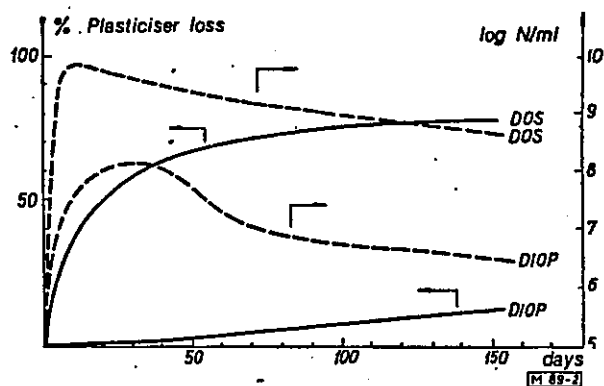


Fig. 2 Variation of log germ count or plasticiser loss in PVC plasticised with DIOP or DOS. Biological medium: garden soil + culture medium + *Pseudomonas aeruginosa*

厚みの異なる PVC 板が、土壤微生物によって、どの程度迄分解されるかを知らることが必要となる。これを知るために次の試験をした。同じ DIOP と DOS で、表面積は同一で厚さの異なる試料を用い、28 日の培養期間で可塑剤損失量を求めた。サンプルは *Pseudomonas* 単独と、これに庭園土壤と廃水を組合わせたものである。

後者の場合を Table 1 に示す。DIOS と DOS の差は依然はっきりしており、分解は薄い表面層に止まらず軟質塩ビの内部に及ぶことがわかるが、バクテリアが滲透するのか、酵素だけで内部に影響を及ぼしているかは不明である。顕著に現われる結果となったが、この実験条件で培養温度を上げれば、生物活動も全般に加速されるであろうから、生物分解抵抗性の不十分な可塑剤を使用したものの場合、熱帯地域ですらこの実験程度の期間を全過していたとすると、かなり分解されて

Table 1 Mass losses of PVC sheets plasticised with DIOP and DOS, the sheets being of different thicknesses but of the same surface area, in mixture of garden soil and *Pseudomonas aeruginosa*

	DOS			DIOP		
Thickness, mm	0.12	0.25	1.2	0.12	0.25	1.2
Plasticiser loss, %	71	67	21	18	9.8	2.6
Mass loss, mg	148	304	397	40	46.1	50

いることと思われる。

土壌中での腐食には、一般に好気性と嫌気性の二種が
あって、媒体の pH も関係がある。すなわち可塑剤の分解で
生成した酸が、微生物の増殖を妨げることもあり得る。その
ため前記の *Ps. aeruginosa* の DIOP と DIOS での培養を酸素と、
沈降性炭酸カルシウム の存在下と、不存在下で行ない増殖
速度や可塑剤の損失量の至時変化をしらべた。この実験で
は、標準法^{注1)}で可塑剤の損失量と細菌数を求めた。結果
を Fig. 3 に示す。意外なことに *Ps. aeruginosa* の活動は酸
素がなくとも酸素がある場合と変化がなく、沈降性炭酸カ
ルシウムの影響も僅かであった。特に後者は、加水分解に

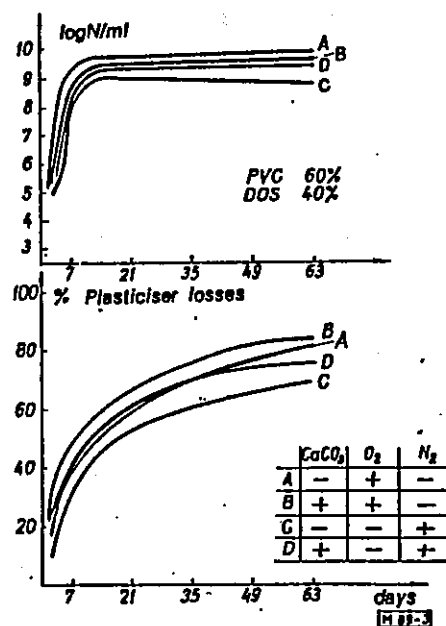


Fig. 3 Variation of log germ number and plasticiser loss in the case of PVC plasticised with DOS. Biological medium: culture medium + *Pseudomonas aeruginosa*

注1) 標準法については具体的に記載されていない。

続いて酸化反応が同程度で進行していると考えないと説明出来ない。

カルスト地形のほら穴には、それに特有の微生物群が繁殖していることはよく知られている。調査では、Aggtelek地域周辺のほら穴に敷設されたPVC絶縁ケーブルが、速かに絶縁性を失うことがわかった。10年程前、このほら穴に敷設された商業用PVC電線は、可塑剤が半分となり、脆くなった。

そこで著者らは、このAggtelekの 'Istvan Vass ほら穴に種々の可塑剤で可塑化したPVCサンプルを多数放置暴露し、400日後の可塑剤減少量と、サンプルから洗い落した細菌数とを測定した。その結果の一部を Table 2 に示す。この結果は著者らの研究室での結果を裏付けている。C₈-C₁₂のフタル酸エステル類は、比較的安定で、重合可塑剤やエポキシ化油を含むPVCの可塑剤減少は10%以上である。

Table 2 Biological stability of PVC samples exposed in karst cave, after 400 days. (Composition: 100 p.b.m. PVC, 60 p.b.m. plasticiser)

	Mass loss	'Washable' germ count
Plastifiant K5	9.3	8×10^8
Plastifiant K8	1.8	2.3×10^5
Plastifiant K13	2.0	2.4×10^6
DIOP Extra	3.3	7.6×10^7
Resoplex 430	16.8	2.2×10^8
Disflamoll TOF (trioctyl phthalate; Ed.)	6.4	3.8×10^5
Plastolein 9058 (trioctyl azelate; Ed.)	12.6	3.0×10^9
DIOP 40%		
Epoxid DBI 20%	11.3	2.4×10^9

上述した様に産業上最も重要な可塑剤である DIOP
 は、微生物に対して比較的安定なので、微生物腐
 食下の環境では、 $C_8 - C_{13}$ のフタル酸エステル類を
 使用すればよいとなる。しかし、PVC加工に不可欠な安
 定剤は、軟質塩ビの生物安定性に重要な変化を与える。
 例えば、金属石鹼は、DIOPの安定性を減少させる。Fig.4
 はこれに関する若干のデータである。この Greifswald 大学
 の実験では、DIOPで可塑化した PVCで *Ps. aeruginosa* を培養
 し、安定剤を加えた場合と、加えない場合について、ワールブル
 グ装置を用いて酸素要求量の変化を示している。この
 関係は複雑である。すなわち金属石鹼は化学的に類似

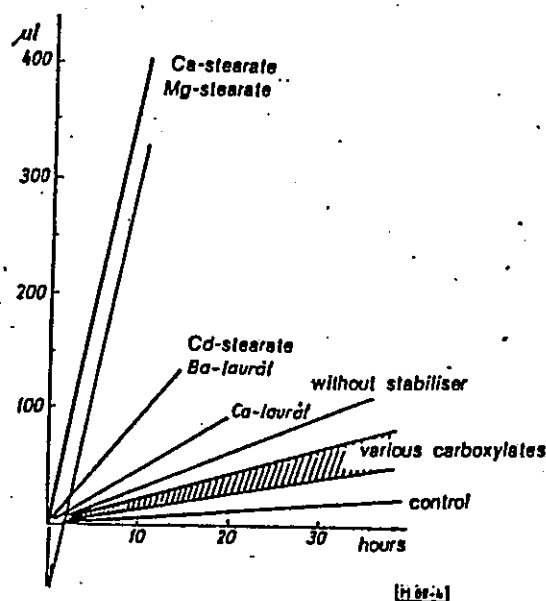


Fig. 4 Biological oxygen demand of DIOP-plasticised PVC containing various stabilisers, determined in the Warburg setup. Biological medium: culture medium + *Pseudomonas aeruginosa*

していて、酸素要求量を増加させる場合と、僅かに減少させる場合とがある。ワールブルグの方法以外にも、安定剤はカビやバクテリアの成長を抑制する場合もあれば、加速する場合もあることが知られている。結局、可塑剤だけをしらべたんでは不十分で、プラスチックの製品での調査が望ましい。

殺菌剤による安定性改良の勧告は多いが、有効性の評価がむづかしい。また、カビとバクテリアは区別すべきであり、使用する殺菌剤は個々に決める必要がある。

Table 3 は著者らの結果で、殺菌剤はDIOPでは効果があつたが、DOSでは実質上効果が認められなかった。

Table 3 Effect of biocides on the biogradation of DIOP and DOS

	DIOP		DOS (7 %, Ed.)
	plasticiser losses		
	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Candida Albicans</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>
None	2.6	1.2	69
Stannic acid:			
A 0.5% (organotin)	0.5	—	67
B 0.5% biocides;	0.2	—	61
F 0.5% Ed.)	0.6	—	67
Ba metaborate 5%	0.8	0.4	60
Ba borate	1.2	3.2	58.5
Preventol A3, 2%	2.3	1.7	68
Preventol K1, 2%	1.9	—	55.5
Barozid 2%	2.1	0.3	70
Sanitized PD 11/6, 0.2%	1.9	0.6	66.7
Rezoichinolin 0.5%	3.1	—	70.2
Estabex AB F (arsenic-contain- ing epoxidised oil, Ed.)	4.2	—	72.5

軟質塩ビの生物安定性は、主として可塑剤に依存し、安定剤も或る程度影響する。また、カビに対して殺菌剤は効果があるが、土壌バクテリアに対しては、可塑剤と安定剤を慎重に選ぶしかない。

微生物システムとそのポリマーへ及ぼす

効果の評価 P. Rysavy 他 (Czechoslovak Academy of Science)

程度の差はあるが 微生物はポリマーに種々の影響を与える。微生物で活潑な種類としては、好気性、嫌気性バクテリア、放線菌類、カビがある。

微生物は細胞内外の酵素の働きによって、ポリマーに作用する。また土壌中では微生物以外の酵素の作用も受ける。

酵素も種々あるが、ポリマーの微生物分解に関する限り、殆どのポリマーは、加水分解と酸化を受けると考えてよい。

ポリマーの微生物分解での酵素の役割は重要であるが、微生物代謝物の影響も無視出来ない。

土壌微生物は、生化学的能力から見て土壌生態系中最も多様な部分であるが、ポリマー分解の研究

は、バクテリアに比べて、カビと放線菌によるものが多い。たゞ *Pseudomonas* 属は例外で、例えば石油系炭化水素の分解で、*P. aeruginosa* はカビより活性である。またポリマー分解で最高の活性を示す *Aspergillus*, *Penicillium*, *Trichoderma* および *Chaetomium* のなかには、ASTM, CSN, ISO で規定・勧告されているものもある。

微生物分解の研究は、土壤微生物以外では海洋・湖沼・油田・浄水場沈降槽やポリマー工場の排水から得られるものや、或る種の病原菌についてもなされている。しかし、微生物分解の研究では、特定の生態系から分離された或る微生物が、別の生態系でも活性を示すことは期待出来ない。

土壤、水それぞれの生態系を代表する微生物種は多く、生理学的に異なる性質を持っているが、生化学の基礎的性質で重要な相違は見出されていない。

ポリマーの微生物による分解を評価する場合、2段階に分けられる。すなわちサンプルを微生物や酵素の作用にさらすこと、

そして微生物による分解をポリマーの物性^{注1)}で評価することである。

評価は時には生物学的判断基準によることもある。基本的な方法のうち、土壤埋没試験は、実際の使用条件下でのポリマーの微生物分解を調べるのに特に重要であるが、土壤や気候の相違には標準化出来ないものもあるので、標準試験の一つに過ぎない。通常は機械的な性質、または試料の重量損失で評価する。

上記試験では標準条件を確保出来ないで、所与の温度や湿度に保たれた土壤中にポリマーを入れ培養することによって、この方法は培養容器での条件に近付けることが可能で、その際空気を強制循環させることも出来る。さらに培養中放出されるCO₂量の測定も出来る。空気の供給や湿度範囲の保持が十分でなかった静置培養法は、濾過器の取付けで改良されポリマーの分解試験に使われている。

自然条件に最も近い hetero-continuous 培養法はポリマーの微生物分解試験にも適している。これら両者とも発生するCO₂量を測定したり、ポリマーを含む土壤洗液の

注1) 化学的、機械、物理的性質

組成変化の定性的・定量的な追求が出来る。尚嫌気性培養では不活性ガスを循環させる。

ポリマーの分解が起る実際の環境は、固体か液体かの成長媒体中なので、ハトリ皿による培養が行われている。まず既知量のポリマーを溶媒に溶かし皿に流し込み、溶媒を蒸発させ皿底部に薄いポリマーフィルムを作る。その上に寒天を流し込んで固め、微生物や胞子や菌糸体を接種する。培養後寒天を取除いてポリマーを従来の方法で分析する。ポリマー試料を培養寒天の上表面におくこともある。ポリマー表面でのコロニーの数や大きさ、カビ菌糸体の数を調べると云った通常の方法が用いられる。ポリマー表面の変化は光学顕微鏡や走査電子顕微鏡で見ることが出来る。

液体の成長媒体で接種・培養する場合があります、培養のために十分な空気が供給される。微生物の成長は、媒体の濁度を測ったり、バクテリアや菌糸体の乾燥重量を測定

したり、細胞を数えたりして調べる。発生する CO_2 や消費される O_2 の測定には、圧力計を用いる種々の方法がある。 CO_2 や O_2 の量で微生物分解をしらべすることは、広く行われており、 $^{14}\text{CO}_2$ で標識したポリマーを使えばこの方法の信頼性がかなり良くなる。また ^{35}S のような同位元素も用いられる。

培養で吸収される酸素を測定することは、有機物の微生物酸化を示す古くからある方法で、BODとして知られている。

可塑化PVCの微生物分解は、微生物の継続培養法でしらべられた。この方法は可塑化の異なるPVCの薄いシートを使用し、腐生微生物を醗酵器中で培養する。生物分解でなく単なる抽出による試料の重量減少を知るため、殺菌した醗酵器中にサンプルと成長媒体を入れて、標準試料としている。

微生物の完全な細胞を用いる上述の方法と対照的に、精製した酵素抽出物による方法がある。ポリアミドやポリアミド共重合体は、その構造や性質が蛋白質と

類似しているので、蛋白分解酵素で分解されるとの予想で実験がなされ、培養終了後の溶液中のアミノ結合の切断で生じた末端遊離アミノ基の濃度が測定された例がある。

古典的な方法と別に、各種のクロマトグラフ（ゲル、高圧、液体クロマトグラフィー）を含む新しい手段が、分離酵素によるポリマーの微生物分解程度を特徴づけるのに使われて成功している。

ポリマーの機械的性質の測定以外に、表面状態や電気的性質あるいは質量損失、IRやUV領域での分光分析も、限られた範囲であるが使われる。

高分子化学の立場からは微生物分解が分子量分布にどのような影響したのか、分子鎖内で結合の切断が起ったか否かを見出す必要があることも強調したい。

このような研究は今のところなされていないし、機械的性質の測定や分光分析からそのような変化を推定することは困難である。したがって上述のポリマーの微生物分解現象の理解は、未だ

さわめて概略のものしかない。

微生物分解を調べるのに その細胞の特殊な生理学的性質を利用する方法もある。

ポリマーの微生物分解問題解決には 本質的に異なる二つの方向がある。一つは微生物分解に対する抵抗性を大きくしたり、逆に、天然高分子のように分解され易くしたりするため、既存のポリマーの改良や、新しいポリマーを合成する方向で、化学者達が試みている。

もう一つは生理学、遺伝学、微生物の生態学等を基礎に、既存の合成ポリマーの分解の可能性を探る方向である。

前者については微生物分解の標準試験が一応頼りになり、現実の要求に充てている。後者の研究では新しい方法が要求されるが、考案者だけが使う傾向がある。(例えばそれを使うためには、微生物遺伝学の知識が要求される。)

微生物分解をしらべる方法の一つにポリマー試料表面上の菌糸体の成長の中で、バクテリアコロニーの大きさと数を肉眼や顕微鏡

でしらべるのがある。しかし、多数のカビ菌系体がしばしば、炭素源としてもエネルギー源としても使えない無機基質上で成長することから、この方法は他の評価手段と組合せないと意味がない。

或る種の微生物は、その細胞内に代謝に必要な物質を蓄えられるので、ポリマーも炭素源としなくてもポリマーサンプル上でしばらくは成長出来る。

微生物成長の尺度も客観的妥当性の点で不十分である。

またポリマー中のモノマーやオリゴマー、加工助剤なども微生物の好適な炭素源なので、データに影響を及ぼす。

或るポリマーの微生物分解され易さが公表文献で食い違いことがあるが、恐らく試料の加工歴、例えば加工助剤によるものであろう。また、培養時の CO_2 発生や O_2 吸収がポリマー主鎖の分解によるとは限らず、側鎖のこともあれば添加剤によることもある。これらは主鎖に標識炭素を組み込むことで大体

区別される。

複雑な分子、例えばポリマーの分解に微生物と酵素とを併用しても完全には分解しないことがある。むしろ、異なる種類の微生物が順次段階的に作用する例が多い。この働きは土壌中でのポリマーの微生物分解でも起っているのであろう。

微量元素や、アミノ酸、ビタミン、成長ホルモン等が微生物活動に要求されることがあり、必要であれば実験でもこれを考慮しなければならない。

しかし、微生物活動を活潑にするため摂取し易い養分を豊富に与えると、急激な繁殖後しばらくして活動が鈍ると云う欠点がある。

ポリマーの分解試験に酵素を使用するのは、それなりの理由があるが、酵素基質は完全な細胞のままでは使われないので、長期の培養期間中不活性化することがある。

合成ポリマーに及ぼす微生物作用の限界として、分子の大きさ、高分子の集合状態の他に、有害金属イオン、殺菌剤について以下に記述する。

ε-ヒドロキシカプロン酸は、炭素源として微生物に容易に摂取されるが、その2量体、3量体のものは微生物分解性は低い。同様の傾向はラクタム、脂肪族炭化水素についても観察されている。炭化水素ポリマーでは、別な方法、例之は光酸化で炭素鎖を短くして、微生物分解させる方法がとられようとしている。炭化水素ポリマーの側鎖も、微生物分解性を低くする。

ポリマーの結晶領域、準結晶領域のように緻密な部分には、酵素による滲透や、微生物分解の可能性のある末端基や官能基は接触出来ない。明らかに巨大分子構造は微生物分解を低下させる上で支配的な重要要因である。

軟質PVCや塗料で特に関心を持たれたものに、殺菌剤や有害金属イオンがあり、それらは鉛、銅、砒素、錫系、また硫黄化合物の殺カビ剤である。

現在の遺伝学が、多分微生物分解の研究に将来役立つと思われる。

ノウサギのヒノキ食害に対するアスファルト乳剤の忌避効果について

原 國 紘 (愛媛県林業試験場)

ノウサギはスギ・ヒノキなどの植栽苗木の針葉、小枝、樹皮、幹等を摂食するため、造林事業に大きな被害を与えている。その対策には多くの努力が重ねられていて、岐阜県林業センターが、1976年忌避剤としてのアスファルト乳剤の有効性を発表してから、数県の林業試験機関でも同様の試験結果を報告している。この報告は愛媛県での結果の報告である。

試験地の概況として実施場所、立地条件(地況、林況)を下に示す。

1 試験実施場所 愛媛県東予市河之内

2 立地条件

(1) 地況

位 置	標 高	方 位	傾 斜	地 質	土壌型
斜面上部	700~750m	主に北西	20~35°	花崗岩	B ₀ -d

(2) 林況

地 種	樹 種	植栽年月	面 積	ha 当り植栽密度
再造林	ヒノキ	昭和60年3月	7.92ha	3,000本

試験の方法は、林業用に製剤されたアスファルト乳剤(商品名: グラマック)を2倍に希釈し、ヒノキ苗の針葉部をその中に浸漬したのち、30~40分風乾する。風乾後1本並びにして仮値した。1本当りの薬量は35ccを要した。

8アール(20×40m)の調査区5区を、図1に示すように配置し、ノウサギの摂食行動に対して同質性を確保するために各調査区の長辺を2等分して処理区と対照区を設定した。

調査は次のようにしている。

苗木は昭和60年3月12日に植栽し、同年3月15日と18日に調査

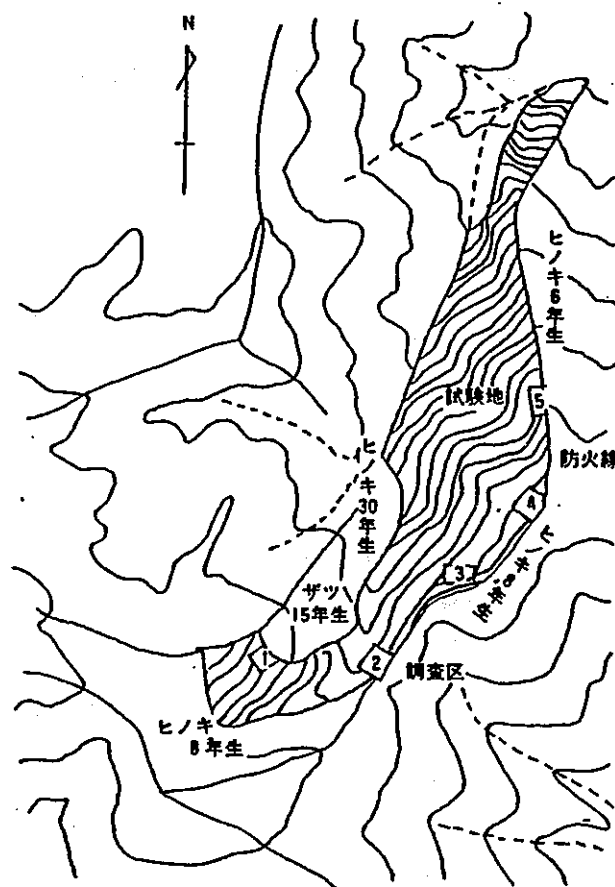


図-1 調査区の配置図

区内の全木にナンバーテープをつけて調査の便をはかる。

1回目の調査は昭和60年5月28日と29日に、2回目は昭和60年9月18日～20日に行った。その際、区内すべての苗木について食害と薬害の状態を調べる。食害は幹の切断、枝葉の食害および幹の剥皮の3項目に分けて記録する。幹の切断は苗木樹高の切断位置を、枝葉の食害は食害量の多少を、幹の剥皮は幹の縦軸および全周にそって剥皮の長さや幅をそれぞれ調べる。

薬害は苗木の枝葉の枯死による形態の変化について調べた。2回目の調査では1回目の項目以外に、幹の切断のあった苗木の回復状況を調べた。

調査の結果を表-2(1回目)、表-5(2回目)に示

表-2 1回目調査時の食害状況

(単位…本)

調査区	区分	調査本数	健全	食 害									枯	備考
				切+葉+皮	切+葉	切+皮	葉+皮	切	葉		皮	計		
									少	多				
1	処理 対照	109	93		3			11	1			15	1	
		118	10	3	84			16	4	1		108		
2	処理 対照	127	123					3			1	4		
		126	20	15	60	1	2	21	7			106		
3	処理 対照	123	113		1			6	1		2	10		
		114	46	7	36	1		12	12			68		
4	処理 対照	115	104			2		2			7	11		
		116	19	29	43		2	19	4			97		
5	処理 対照	118	115								2	2	1	
		123	37	22	40	2	1	9	9	1		84	2	
計	処理 %	592	548 92.6	0	4 0.7	2 0.3	0	22 3.7	2 0.3	0	12 2.1	42 7.1	2 0.3	
	対象 %	597	132 22.1	76 12.7	263 44.1	4 0.7	5 0.9	77 12.9	36 6.0	2 0.3	0	463 77.6	2 0.3	

- (注) 1. 被害形態…切…幹の切断 葉…枝葉の食害及び切断
皮…幹の剥皮 葉・少…枝葉の半分以下
葉・多…枝葉の半分以上
2. 調査年月日…昭和60.5.28

す。表-2によると、対照区の食害率77.6%に対して、処理区のそれはわずかに7.1%であり、忌避効果は顕著であった。更に対照区と処理区の間では食害形態に違いが認められ、処理区では単一食害率が複合食害率よりも大きく、このことは、1度食しても2度食しないということで、忌避剤の効果と考えられる。

枯れについては、対照区、処理区とも各2本認められたが、これらは植枯れと思われ、薬害によるものではなかった。2回目の結果

表-5 2回目調査時の食害状況

調査区	区分	調査本数	健全	食 害									枯	備 考
				切+葉+皮	切+葉	切+皮	葉+皮	切	葉		皮	計		
									少	多				
1	処理 対照	108 118								1 1	1 2	2		
2	処理 対照	127 126							3	1 1	1 4	1		
3	処理 対照	123 114					1				1 0	1		
4	処理 対照	115 116			1 6				16		1 22			
5	処理 対照	117 121									0 0	1		
計	処理 %	590			1 0.2		1 0.2		0		2 0.3	4 0.7	4 0.7	
	対象 %	595			6 1.0		0		20 3.4		2 0.3	28 4.7	1 0.2	

- (注) 1. 被害形態は表-2の注のとおり
 2. 調査年月日 昭和60.9.18~20
 3. 処理の枯の内1本は枝葉をわずかに食害されたもの
 対照の枯の内1本は地際から切断されたもの
 4. 切+葉の処理1本は1/3切断、対照6本の内3本は1/2、3本は1/3切断
 5. 葉+皮の1本は1/2×8cm
 6. 皮の処理2本は各々1/2×14cm、1/4×5cm
 皮の対照2本は各々1/4×16cm、1/3×12cm

を 表わす表 - 5 では、1 回目以後に発生した新しい食害についての状況がわかる。即ち、新しい食害は対照区で 4.7%、処理区では 0.7% と少なく、全体的には 1 回目より食害が激減している。これは夏になって餌が豊富なことと、4 月中旬から 5 月にかけて試験地周辺での 17 頭のノウサギ捕獲によるのかもしれない。

一方、1 回目の調査時に幹切断食害を受けた苗木の、その後の回復状況は、「ほうき状」に芽が出ていて植替が必要と思われた苗木が、対照区で 22.6% あったが、処理区では全くなかった。

以上をまとめて、

1. アスファルト乳剤の忌避効果は顕著であった。
 2. 対照区では単一食害率よりも複合食害率の方が高く、処理区では逆である。
 3. 幹の切断は、処理区では全くなかった。
 4. 葉害は全く認められなかった。
 5. 植替えが必要と判断された苗木は、処理区では全くなかった。
- としている。

2. アスファルト及びプラスチックの耐候性等に 関する一般情報

熱可塑性プラスチックの機械的特性

の経時変化(VI) 衝撃値の経年変化に

ついて(2)

小林政治郎他(大阪工技試)

工業技術院ではプラスチックの耐久性を調べている。この研究もその一つであり、PVC 2種、ポリプロピレン(PP)、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂(ABS)、耐衝撃性ポリスチレン(HI-PS)及びポリカーボネート(PC)の5年間にわたる衝撃値の経年変化測定結果がまとめられている。

試料は、紫外線などの影響を受けない暗所に定温(+40°C、+20°C、0°C、-20°C)で保存する。経年変化の特性値として衝撃値の変化を追っている。機械的特性の変化も衝撃値でしらべることは、プラスチックの劣化を知る上で、有効な手段となるが、衝撃値の測定法や、測定された衝撃値のバラツキなどから、結論は必ずしも

一つになるとは限らない。そのためこの実験でも2種類のシャルピー衝撃値、アイゾット衝撃値の他に引張衝撃値も測定し、これらのデータについて総合評価を行っている。次のようにまとめられている。

1) 5年間にわたり、すべての試料とも色の変化など特徴のある外見上の変化は観察されなかった。

2) 40℃で保存した試料のシャルピー及びアイゾット衝撃値は、5年後初年度の70%ぐらいまで減少する。より高い温度に保存したもののほど衝撃値の減少の割合は大きい。

3) 0℃及び-20℃で5年間貯蔵した試料の衝撃値の変化は僅かであった。ある種の試料では、その初期の衝撃値より増大傾向を示すものがある。また、0℃に保存したある種の試料の衝撃値では、相対的に減少割合の大きいものがあった。

4) 2号試験片のシャルピー衝撃値は、その絶対値及び衝撃値変化の過程がアイゾット衝撃値とほぼにかなったものが多い。

5) 引張衝撃値は、シャルピー及びアイゾット衝撃値に比べて長手方向とその直角方向とでかなり相違する。しかし5年後その差は、大きな減少を示す。

耐衝撃性の評価に、既述のシャルピー、アイゾット、引張の各衝撃値が使用されているが、耐衝撃性能の評価を一つの衝撃値より判断することは危険であり、今後の検討を要すること、また、材料の実用耐衝撃性能と、測定衝撃値との関連や意義づけ、劣化過程解明のためとりあえず必要な事項などに言及している。

熱可塑性プラスチックについて上記5項目のまとめは、全般的な特徴あるいは傾向に着目したものと考えられるが、個々のプラスチックについて詳細に見ると、程度の差や、測定結果の暫定処理のような例が含まれる。以下主としてPVCについて少し詳しくとり上げてみる。

使用した試料は下の Table 1 で示され、こゝで PVC 1-1 は硬質ビニル板 JIS 1 種 1 号の、PVC 1-3 は同 1 種 3 号の略である。

この中 2 つはカレンダーシートをプレス成形したもので、あとの 4 つはすべて押出成形したものである。

Table 2 は PVC の初年度におけるシャルピー及びアイゾット衝撃値の平均値、標準偏差及び変動係数であり、Table 3 (次頁) は引張り衝撃値である。Table 3 の表中 Type L、Type S とあるのは、Fig. 2 (次頁) に示すサンプルを指している。

Table 1 Plastic materials tested.

Plastics	Colour	Manufacturing process
PVC1-1	Grey	Pressed of Calender Sheets
PVC1-3	Transparent	"
PP	Transluent	Extruded
ABS	Yellow	"
HI-PS	White	"
PC	Transparent	"

Table 2 Initial Charpy and Izod impact values.

Plastics	Lengthwise or crosswise of test specimen	Charpy						Izod		
		Type 1			Type 2					
		a_{KC}	σ	C.V.	a_{KC}	σ	C.V.	a_{KI}	σ	C.V.
		kgf·cm/cm ²		%	kgf·cm/cm ²		%	kgf·cm/cm ²		%
PVC 1-1	L	10.2	0.8	8.0	6.3	0.2	2.6	6.2	0.4	5.9
	C	9.4	0.4	4.1	6.3	0.3	5.1	6.3	1.0	15.4
PVC 1-3	L	3.8	0.4	11.1	2.4	0.2	6.7	2.4	0.1	0.9
	C	3.2	0.3	8.3	2.0	0.1	5.1	2.5	0.2	1.9

L: Length of specimen is cutting lengthwise from Plate.

C: Length of specimen is cutting crosswise from Plate.

a_{KC} : Charpy Impact Value.

a_{KI} : Izod Impact Value.

σ : Standard deviation.

C.V.: Coefficient of Variation.

Table 3 で PVC 1-1、Type L 試料の引張衝撃値欄は Non Break となっていて きわめて大きい が、シャルピー及びアイゾット 衝撃値は小さく、このことは材料の耐衝撃性が、衝撃値の 測定方法で異なることの説明にもなっている。

PVC の 衝撃値 (シャルピー、アイゾット) の経年変化も Fig. 3 及び Fig. 4 に示す。1号試験片の衝撃値は全体として漸次減少

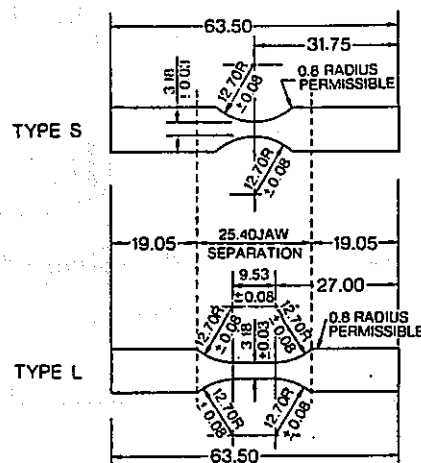


Fig. 2 Dimensions of types S and L tension-impact specimens (Dimensioned in millimeters).

Table 3 Initial tensile impact values.

Plastics	Lengthwise or crosswise of test specimen	Tensile Impact value (a_t)					
		Type L			Type S		
		a_t	σ	C.V.	a_t	σ	C.V.
		kgf·cm/cm ²		%	kgf·cm/cm ²		%
PVC 1-1	L	Non Break			212	26	12
	C	478*	145	30	173	31	19
PVC 1-3	L	197	117	60	72	8	11
	C	115	23	20	74	30	41

a_t : Tensile impact Value (kgf·cm/cm²)

σ : Standard deviation (kgf·cm/cm²)

C.V. : Coefficient of variation (%)

* : Ductile fracture.

を示すが、平均値に対して、増大、減少の複雑な
過程を示す例として、PVC1-1、PVC1-3 が挙げら

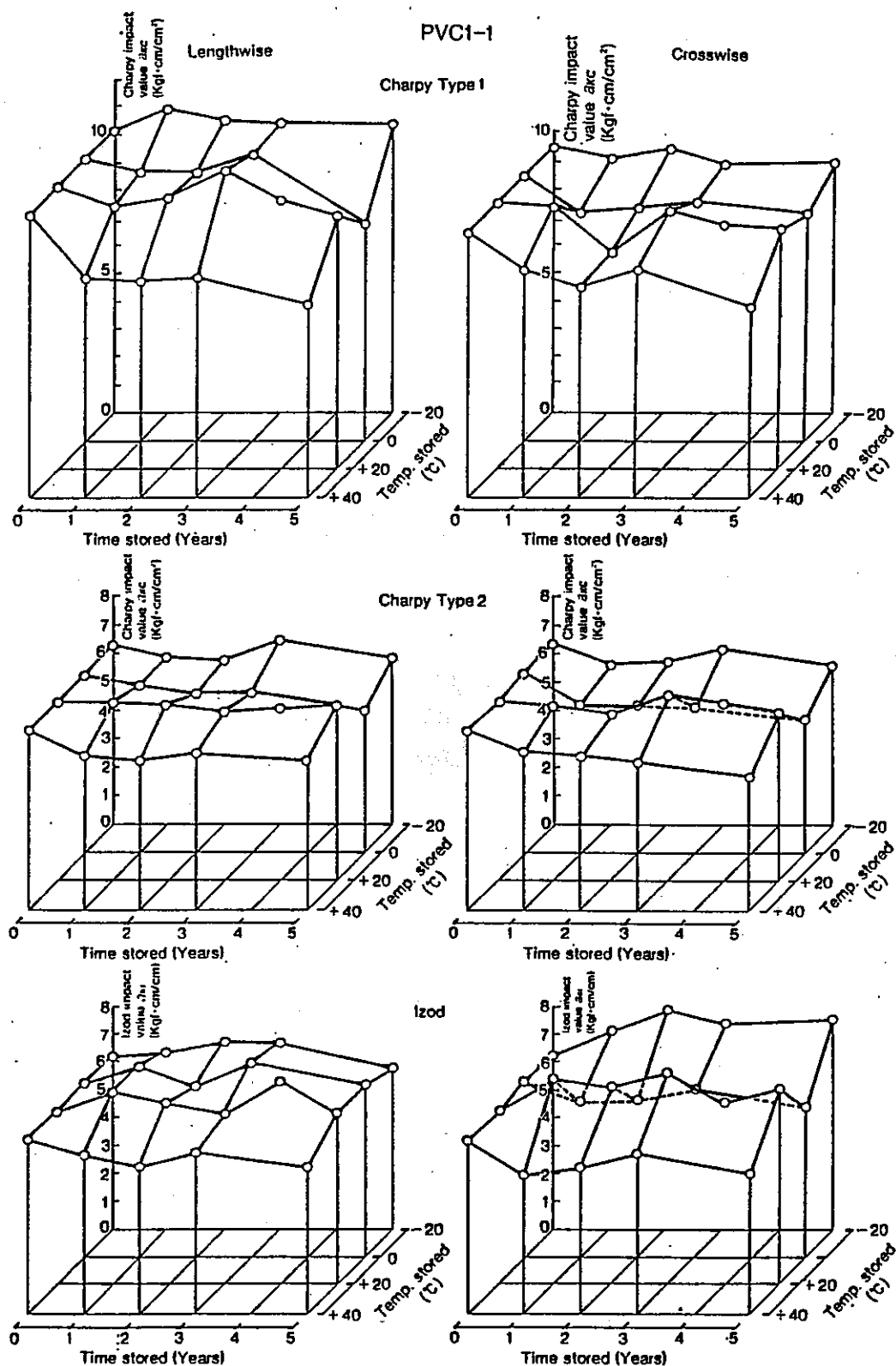


Fig. 3 Impact value vs. Time and temperature stored for PVC1-1.

れている。また、 -20°C に保存した1号試験片の衝撃値の増大は、ABSやPCでも観察されているが、興味ある

PVC1-3

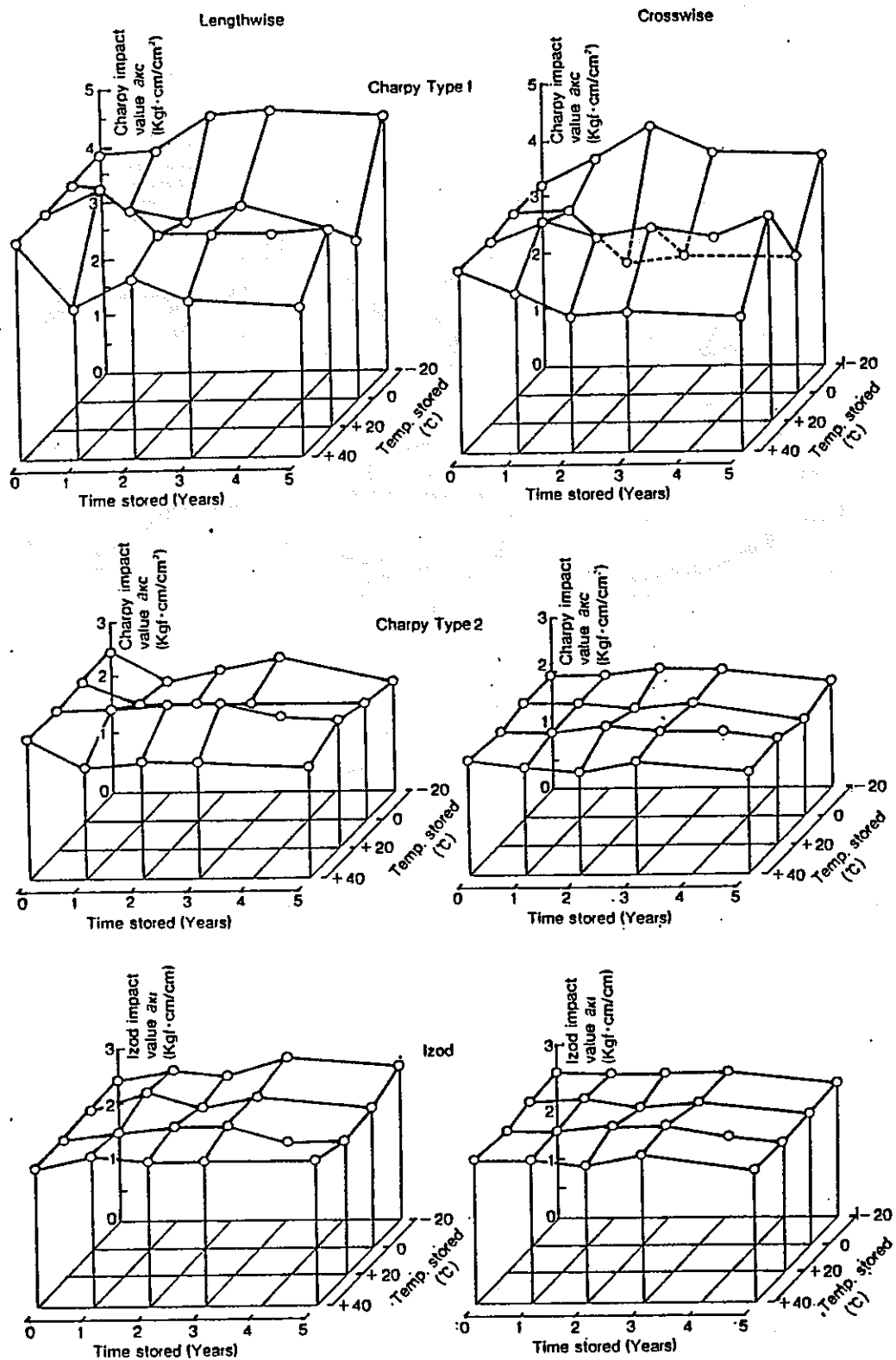


Fig. 4 Impact values vs. Time and temperature stored for PVC1-3.

集として指適されている。さらにPVC1-3の0℃保存試料の衝撃値の低下が著るしいことがFig.9にも明らかに示されている。

Fig.11及びFig.13は、それぞれPVC1-3, PVC1-1の初年度及び5年経過後の引張衝撃試験結果で、参考迄に掲げたものである。

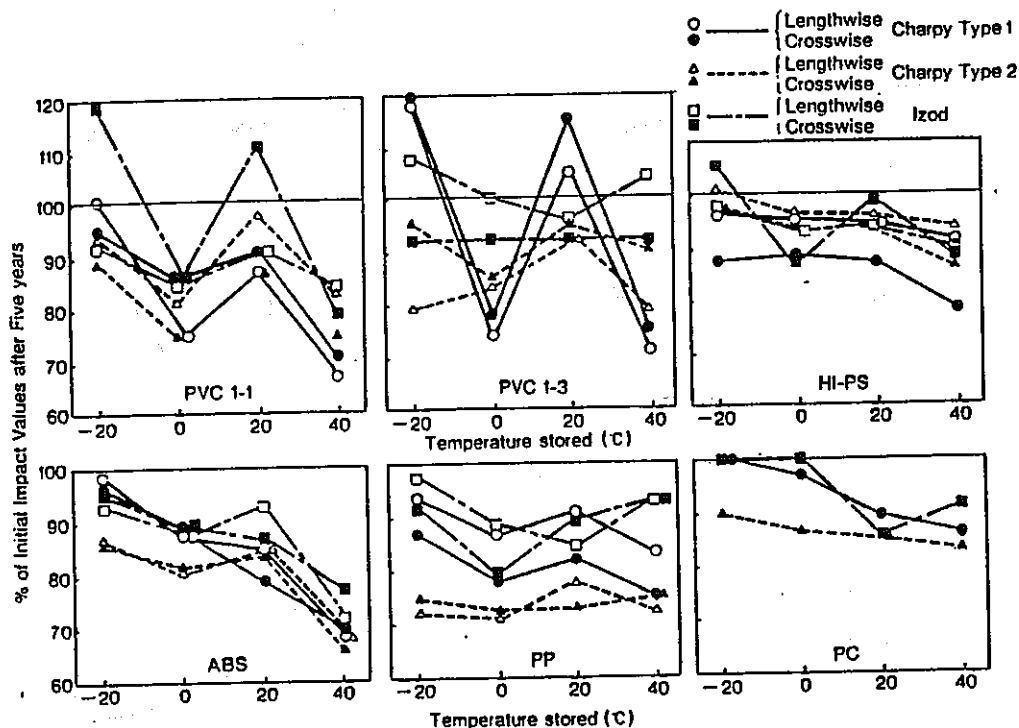


Fig. 9 Temperature stored vs. Percentage of original impact values after five years.

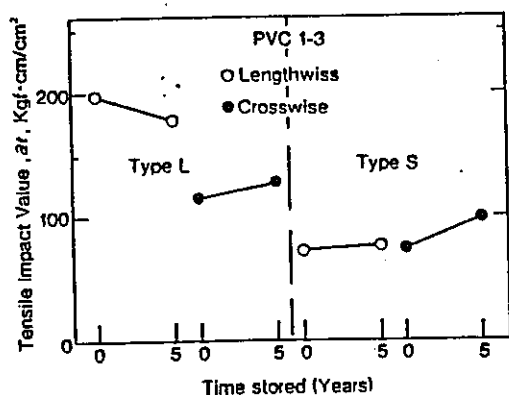


Fig. 11 Tensile impact values vs. Time stored at 20°C for PVC1-3.

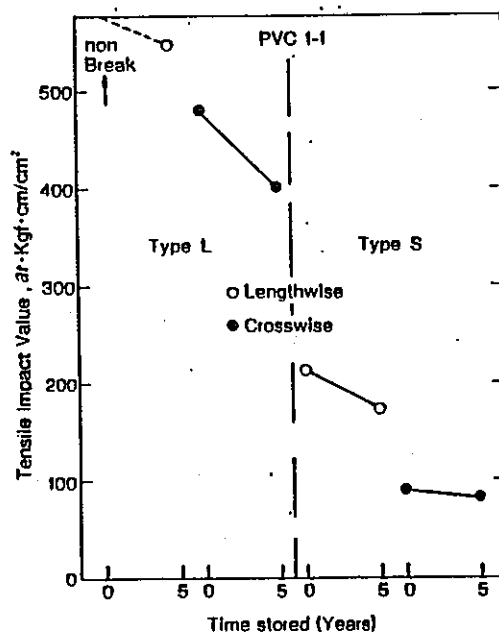


Fig. 13 Tensile impact values vs. Time stored at 20°C for PVC 1-1

アスファルトテスト結果の相関 Dark W A (Walters Associates)

昨今の粗オイルは、従来のもより重く、より多くの極性芳香族を含む傾向がある。加えて精製業者の方は Hydro-processing などで残留オイルを留出物に転換しているため、アスファルトは従前より違った組成のものとなる。

アスファルトの特性を定めるのに抽出テストと物理テストが一般に用いられるが、昨今のアスファルトのテストとしては、これら従前の一般的テスト方法では 時として不十分の場合がある。

それ故、高性能液体クロマトが用いられ、これら場合には、アスファルテン含量、針入度、伸度 などより正確な情報を与えている。

Table 1 は、針入度と軟化点の他に、液体クロマトによる炭化水素分、ガス浸透クロマトにより分子量を求めたもので、試料としては、Feed flux、フローン品、吹込み助剤として $\text{He} \text{ } l_3$ を用いたもの、一連のフローン品を用いている。

フローイングにおいて、Feed flux 中の芳香族、極性芳香族

が凝縮して、より高分子量のものとなる。

また、芳香族、極性芳香族は減少し、アスファルテンは倍増する。変化は、他に、重量平均分子量 MW_w と平均分子量 MW_z の倍増の形で現われる。

TABLE 1—Asphalt samples characterized

Sample	Penetration mm	Softening point, °F	Hydrocarbon group, wt%				Molecular weight		
			Saturate	Aromatic	Polar aromatic	Asphaltene	MW_n	MW_w	MW_z
Flux	16.5	106	53.9	11.4	16.7	18.1	490	700	1,070
Airblown	0.6	234	51.6	7.4	6.0	35.1	700	1,330	2,240
+ FeCl ₃	1.1	242	36.0	15.3	6.3	42.5	630	1,060	1,800
Others									
A	1.6	225	68.5	4.7	6.8	20.1	660	1,130	1,840
B	2.3	240	61.8	2.3	4.4	31.5	680	1,240	2,150
C	1.5	227	48.3	4.5	7.0	40.2	630	1,130	1,960
D	2.3	234	74.4	4.1	4.8	16.7	720	1,410	2,440
E	0.8	230	50.3	12.5	8.1	30.1	670	1,200	1,990

Fig. 1 は分子量 490 材の重量%と軟化点の関係, Fig. 2 は分子量 2,160 材の重量%と針入度の関係を示す。

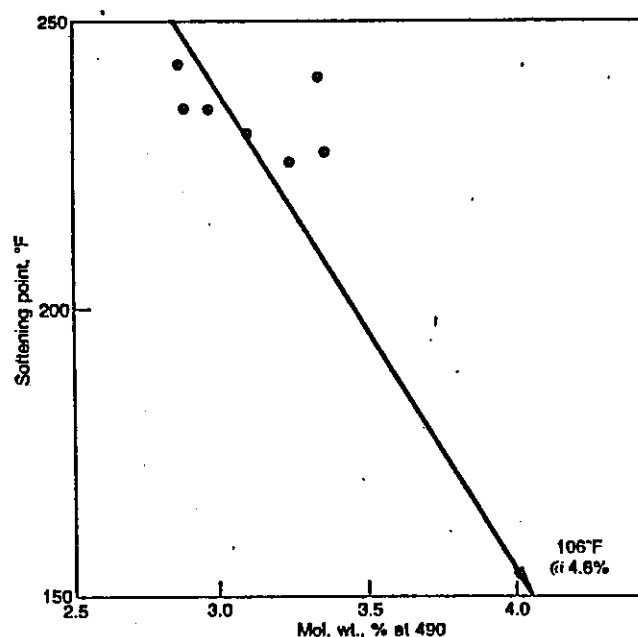


Fig. 1—Lower mol wt materials determine softening point.

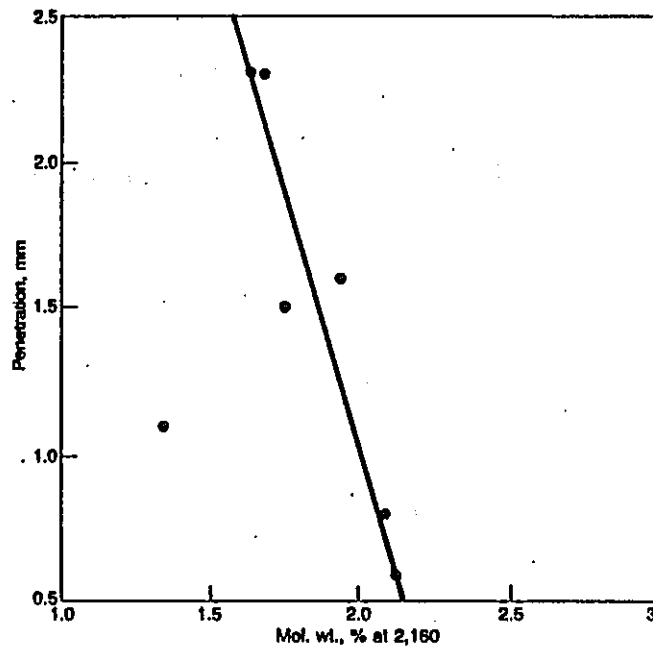


Fig. 2—Higher mol wt materials determine penetration.

要求する特性をもつブローンアスファルトを得るには、
2つの分子量における材料のバランスが必要のようである。

促進耐候性試験によれば、飽和化合物とアスファルテンの
比が2~3のブローンアスファルトが良好な結果を示す。^{注)}

注) 耐候性のデータは示していない。

可塑化, ブレンド, 強化によるエポキシ重合体の変性

D. FELDMAN 他 (National Research
Council of Canada)

エポキシ樹脂は、比較的高価であるが、塗料、電子部品の実装、接着剤、注形品、複合材等多くの主要産業分野で使用されている。接着技術の進歩によって、種々のエポキシ、変性エポキシ系接着法が考え出され、広範な用途に合わせて、それぞれの需要を満たしている。

本研究は、接着剤等として使われるポリマーの耐久性調査の一つとして行われた。

エポキシポリマー (EP)、ジブチルテレフタレート (DBP)、ポリビニルアルコール (PVA)、ポリ塩化ビニル (PVC) は、すべて市販品を用い、EP の硬化剤として脂肪族アミンを、硝子繊維は 10-15 mm の短繊維を用いた。これらを使って、可塑化、ブレンド、強化した変性エポキシ樹脂に対する屋外暴露、

耐化学薬品性、機械的性質、熱変形温度試験を実施し、混合の形態を走査電子顕微鏡(SEM)、分散X線分析、走査示差熱分析(DSC)で観察分析した。

耐候性試験は、1982年1月から4月にかけて100日間 モントリオールの汚染地域(工場地帯)で行った。

最低・最高温度は、それぞれ -26°C と 22°C で標準試料は実験室で 22°C 、相対湿度20-50%で200日保った。

Table I (次頁)に試料の処方と破断面SEM観察を示す。耐薬品性については、有機溶媒と塩類水溶液で120日間の浸漬試験により調べ、その結果をTable II (次の次の頁)に示す。また、試料の電子顕微鏡写真もFig. 1, 2, 4~9 (Fig. 1, 2はTable IIと同じ頁に、Fig. 4~9は夫々に該当する説明文の最も近い頁に)として示す。Fig. 1と2は、それぞれ未変性と、10%DBP変性との破断面で、未変性は架橋度の小さい連続相中に、高架橋のミセルが分散した

TABLE I
Results of SEM Observations of Fracture Surfaces of Modified Epoxy Resin

Sample	Amount of modifier (%)	Observations	Sample	Amount of modifier (%)	Observations
EPOXY (EP)	—	Material of fracture surface has rough texture, consisting of two phases: highly crosslinked microgel particles (micelles) embedded in a continuous phase of low crosslink density	EP-PVC	10	In blends containing between 10% and approximately 40% PVC, three types of material occur: pure PVC occurring as discrete particles, PVC mixed with EP resin, and pure EP resin
			EP-PVC	20	
EP-DBP	2	Morphology of surface material similar to that of unmodified EP resin; observation by SEM did not reveal the occurrence of an additional phase; thus DBP is completely miscible with the epoxy resin	EP-PVC	30	
EP-DBP	4		EP-PVC	40	
EP-DBP	6	EP-DBP is completely miscible with the epoxy resin	EP-PVC	50	Blends of equal proportions of the two components also consist of three types of materials: pure EP phase, particles of PVC containing small proportions of EP, and a solid phase of well-mixed EP and PVC
EP-DBP	10				
EP-PVA	10	PVA occurs as a separate phase; good adhesion between the two blend components			
EP-PVC	2	At the lower concentrations (up to 5%) PVC is a separate phase, consisting of particles which are aggregates of approximately spherical granules	EP-GF ^a	1	Fibers well distributed throughout the blend; weak adhesion between glass fiber and resin
EP-PVC	5		EP-GF ^a	2	

^a GF designates glass fiber.

TABLE II
Data on the Chemical Stability of EP^a

Chemical	Weight loss		Ultimate tensile strength (MPa)
	g	%	
Water	0.36	0.20	5.28
Air	—	—	5.12
Benzene	0.20	0.13	5.12
Acetone ^b	—	—	—
DMF ^b	—	—	—
NaCl ^c	—	—	—
(aqueous solution)	—	—	—
CaCl ₂ ^c	—	—	—
(aqueous solution)	—	—	—
Methanol	0.18	0.12	2.56

^a Specimens similar to those used for tensile testing were immersed for 120 days at room temperature.

^b Samples decomposed after 7 days (in DMF) and 14 days (in acetone).

^c Adhesive bond has broken under its own weight.

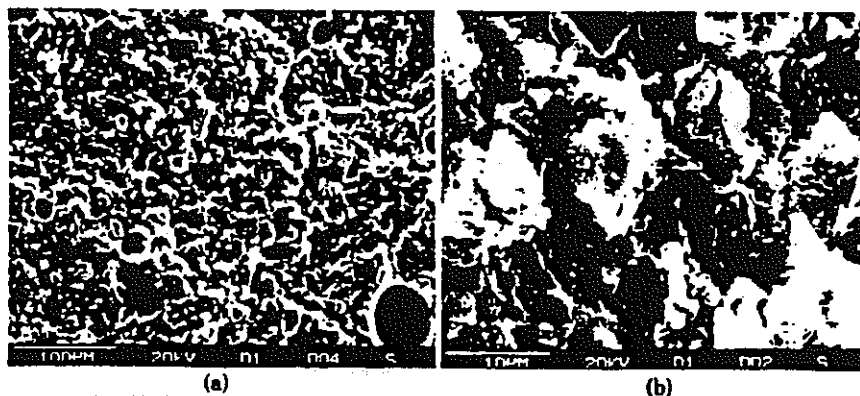


Fig. 1. SEM photomicrographs of fracture surface of epoxide EP resin.

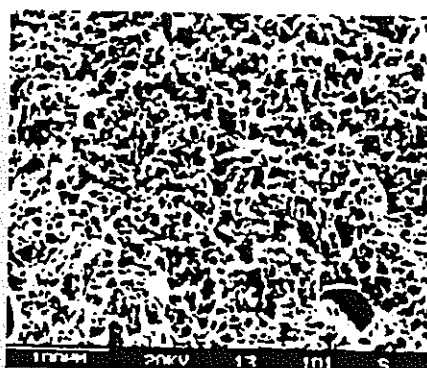


Fig. 2. Fracture surface of EP-DBP blend (10% of DBP).

2相構造であるという従来の知見と一致する。Fig. 2がFig. 1と殆んど変わらないことから、DBPはEPと完全に混じると云えそうである。Fig. 3のDSC曲線も、この良好な混合を裏付けている。DBPの添加によって、ガラス転移点 T_g は低下し、2成分の中間の値をとる。

PVA変性EPでは、硬化EPにPVAを10%添加すると、PVAはEPと別な相をつくる(Fig. 4 SEM参照)。Fig. 4からは、また、この2

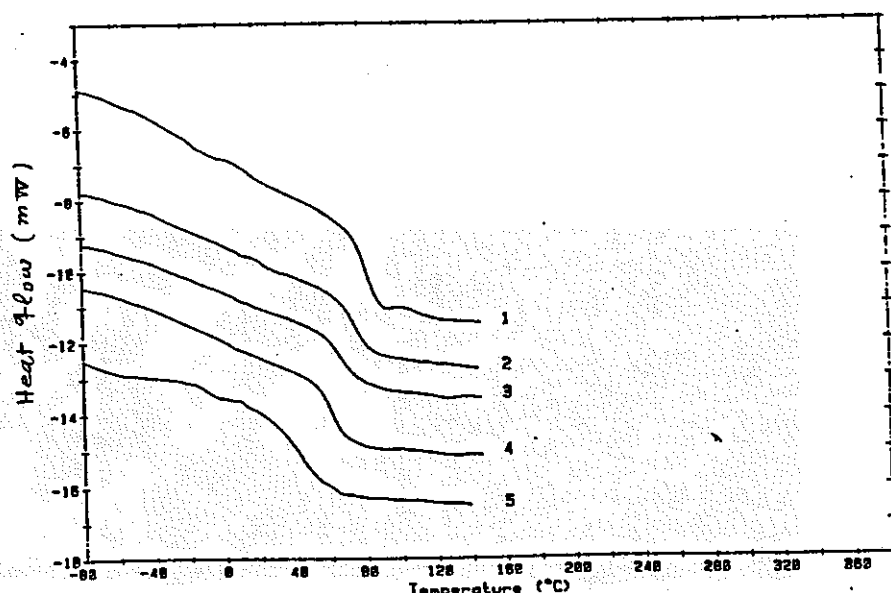


Fig. 3. DSC curves of epoxy (EP) and epoxy-dibutyl-phthalate (DBP) blends: (1) EP, (2) EP-DBP (2%); (3) EP-DBP (4%); (4) EP-DBP (6%); (5) EP-DBP (10%).

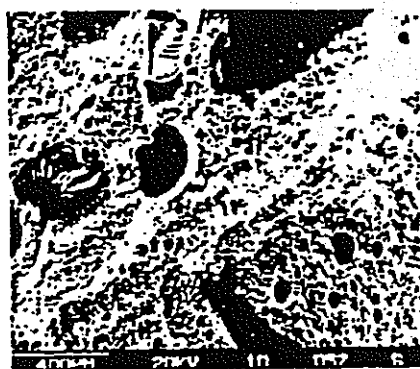


Fig. 4. EP-PVA (10% of PVA).

Fig. 5 純PVA粒子のSEM



Fig. 5. PVA particles.

成分が良く接着していることもわかる。DSCからは、両者の T_g が接近しているため、混合について結論づけることは出来なかった。

PVC変性EPのSEMと分散X線(EDXA)による検討結果は、PVC低濃度(10%以下)では両者は混合しないが、PVC濃度の増加に伴ってお互に混合し易くなる。Fig. 6, 7(a), (b), (c), 8は

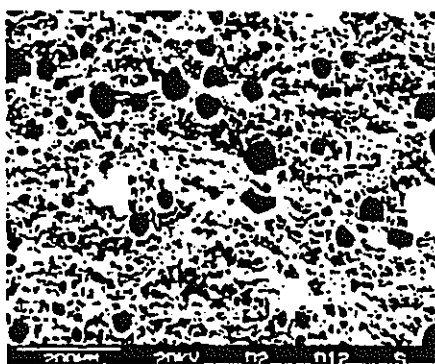


Fig. 6. EP-PVC (2% of PVC).

Fig. 7. EP-PVC (20% of PVC). Region of mixed polymers.

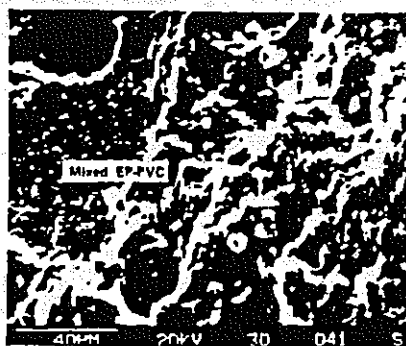
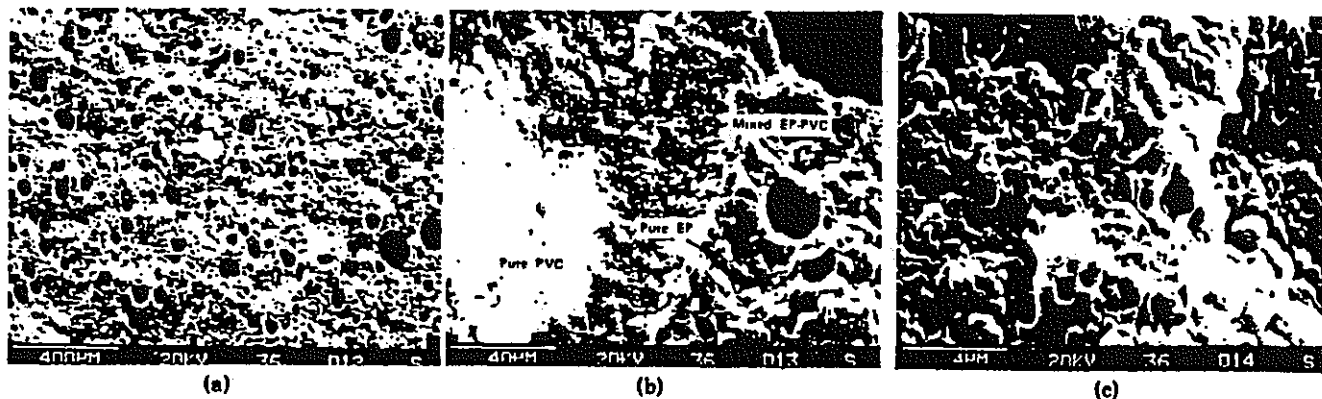


Fig. 8. EP-PVC (50% of PVC).

これを示す SEM 写真である。

Fig. 9 はガラス繊維強化 EP の写真で、(a) と (b) とでは倍率が異なる。繊維の分散は良いが、繊維・ポリマー間の接着は弱く、破断面がここに形成されることを示している。

EP の硬化(架橋)に対する添加物、DBP、PVC、ガラス繊維の影響をしらべたものが Fig. 10 (次頁)であり、時間の経過に対する、発熱による温度上昇を示す。Fig. 10 の 5 はガラス繊維の曲線で、ヒートクの「ズレ」はガラス繊維の熱伝導率がポリマーより小さいためであろうと説明している。DBP の場合は Fig. 10 の曲線 3, 4 で示されるように、反応は遅くなる。熱変形温度に対する DBP と PVC の影響も、夫々 Fig. 11 (次頁)の曲線 1, 2 に示した。PVC が

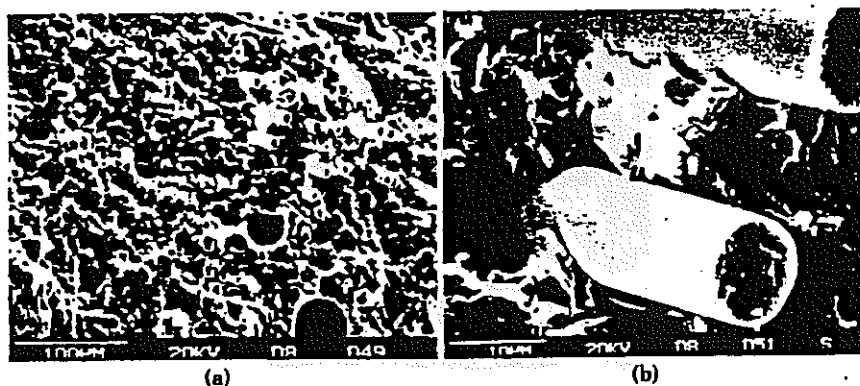


Fig. 9. EP reinforced with glass fibers (2% of GF).

Fig. 10 エポキシ樹脂の硬化温度に対する添加剤の影響

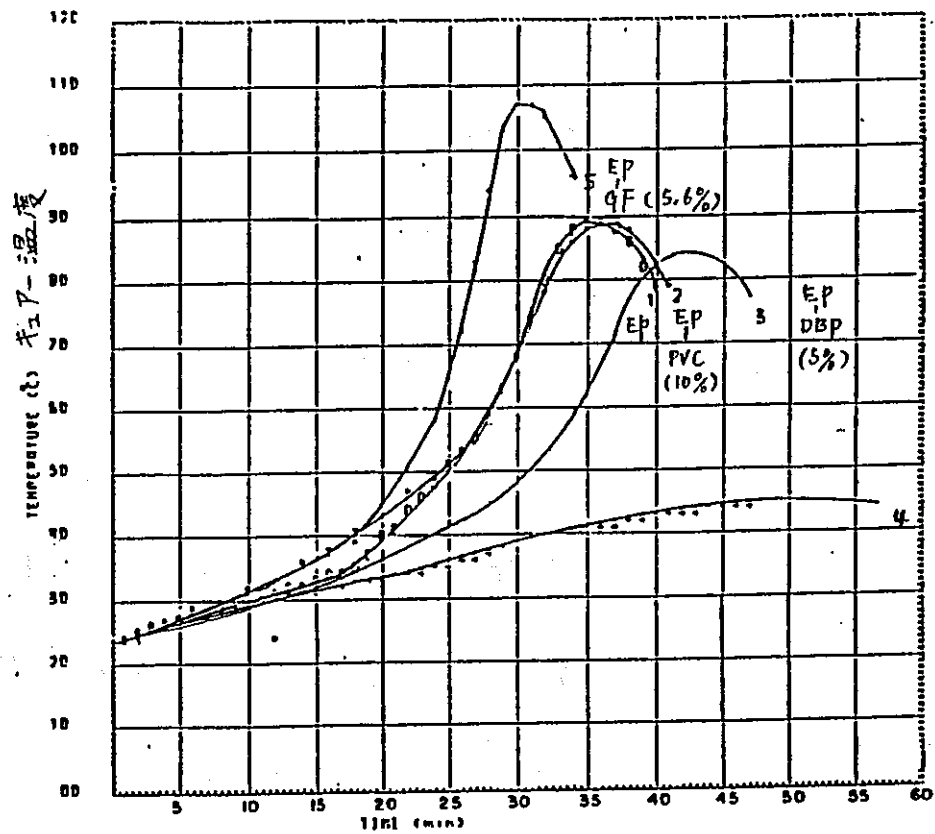


Fig. 10. Effect of additives on the curing temperature of epoxy resin: (1) EP, (2) EP-PVC (10% of PVC); (3) EP-DBP (5% of DBP); (4) EP-DBP (12.6 DBP); (5) EP-GF (5.6%).

Fig. 11 熱変形温度に対する添加剤の影響

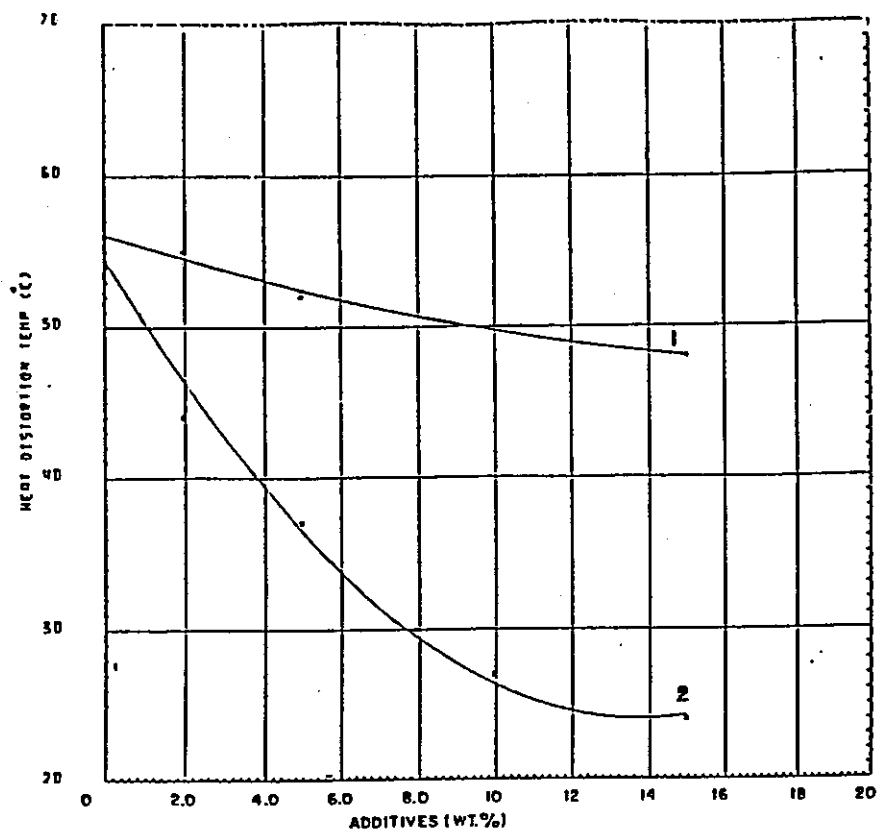


Fig. 11. Effect of additives [(1) PVC or (2) DBP] on the heat distortion temperature.

それ程でないのに比し、DBPの場合の低下は大きい。

Fig. 12 は EP-PVC 系の熱変形温度で PVC の添加量が少量の場合での低下が大きい。

Fig. 13, 14 (次頁) は、接着剤としての EP、変性 EP についてしらべたもので、Fig. 13 は基材としてアルミニウム、木材、モルタルでの EP の接着強度を、Fig. 14 はアルミ基材の変性 EP (EP-DBP) での接着強度に対する DBP 変性の影響をしらべたものである。極限引張り強度が一旦はかなり低下す

Fig. 12 EP-PVC ブレンド中の PVC 濃度と熱変形温度

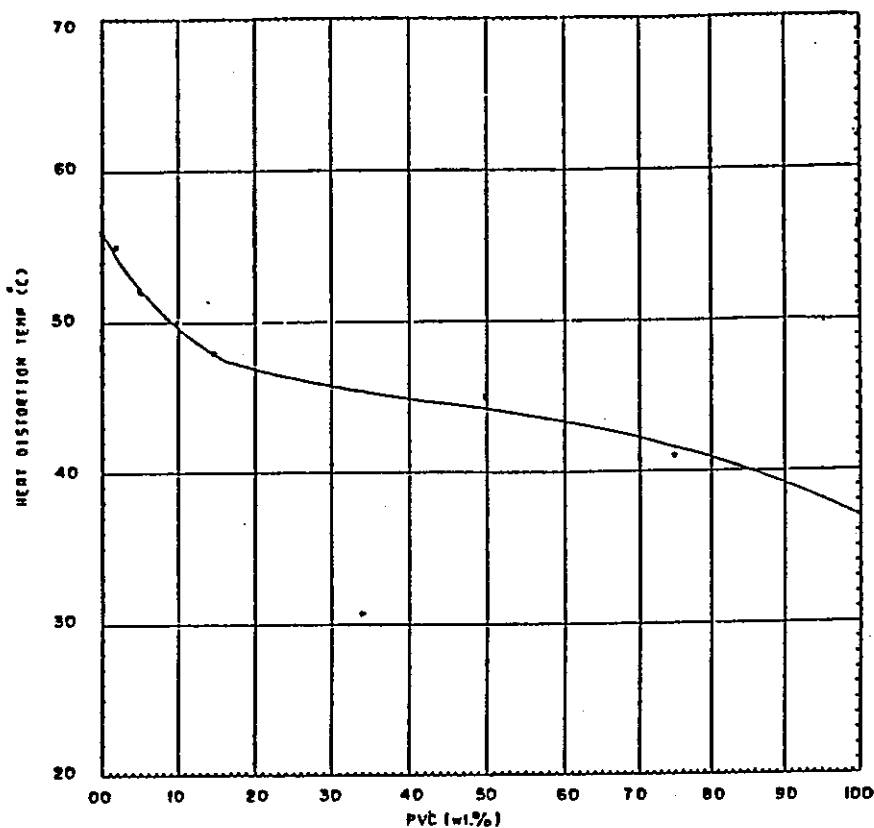


Fig. 12. Variation of heat distortion temperature with PVC concentration in EP-PVC blends.

Fig. 13 極限引張り強度に対する基材の影響

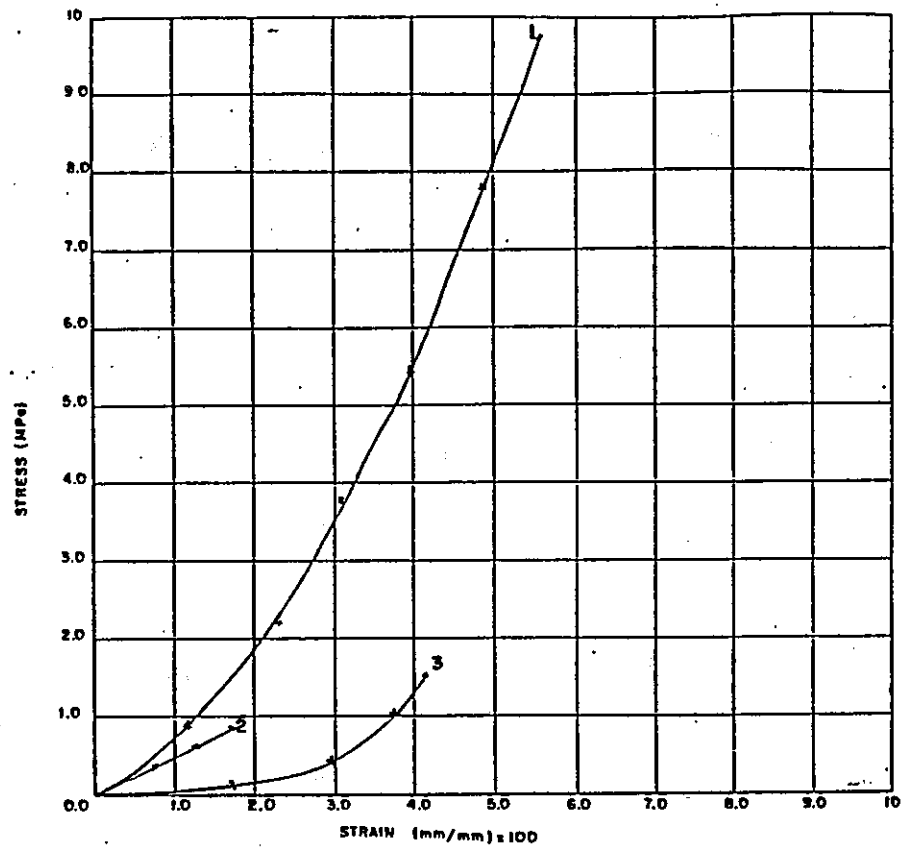


Fig. 13. Effect of substrate on the ultimate tensile strength: (1) EP and aluminum substrate; (2) EP and wood substrate; (3) EP and mortar substrate.

Fig. 14 極限引張り強度に対するEP中のDBPの影響

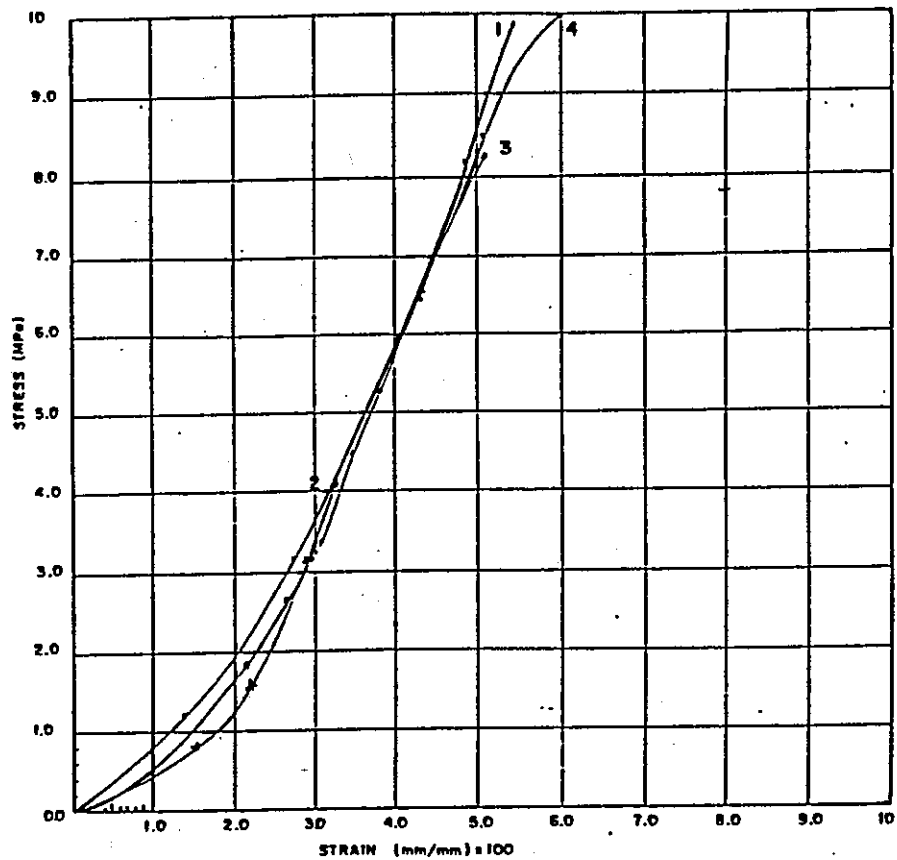


Fig. 14. Effect of DBP on the ultimate tensile strength: (1) EP; (2) EP-DBP (2% of DBP); (3) EP-DBP (4% of DBP); (4) EP-DBP (6% of DBP). Aluminum substrate.

るが、DBPの増加に応じて、応力、歪共に僅かながら未変性のものを上回るようになる。

Fig. 15 は PVC と PVA による変性、Fig. 16 (次頁) はガラス繊維による強化の場合で、結果は何れも好ましいものではない。

アルミニウムを基材とし、サンドイッチ試料で、エポキシ系接着剤(変性、未変性)の耐候性の調査のため、屋外暴露 100

Fig. 15 EP系ブレンド (EP/PVC 及び EP/PVA) の PVC, PVA の影響

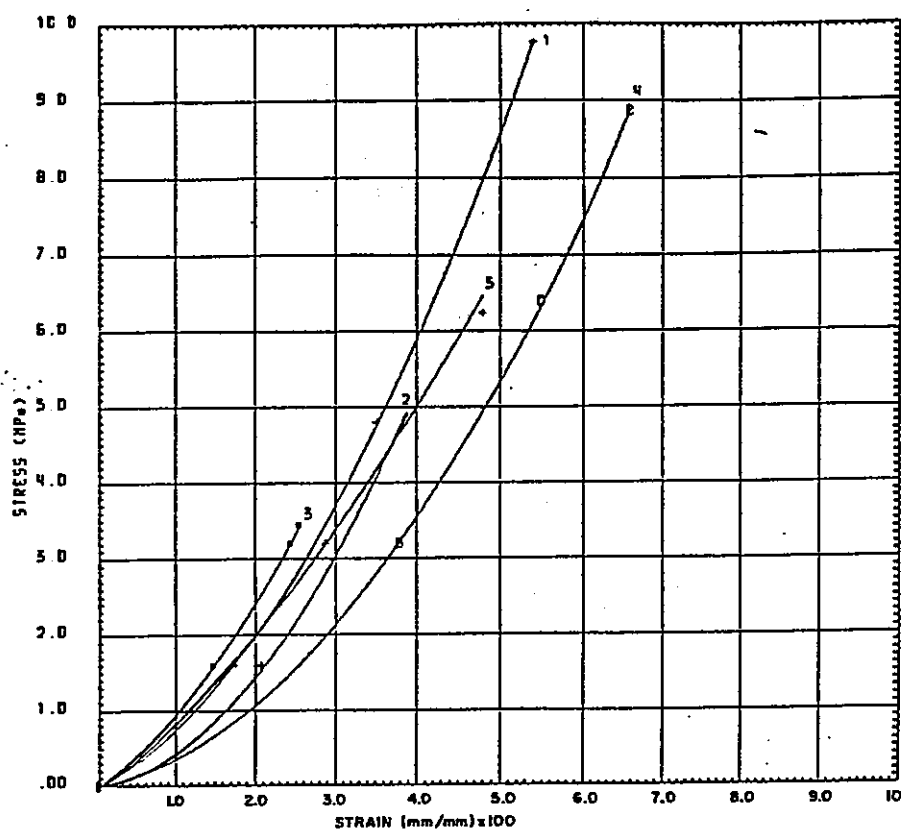


Fig. 15. Effect of PVC and PVA on the strength of EP-based blends: (1) EP; (2) EP-PVC (2% of PVC); (3) EP-PVC (5% of PVC); (4) EP-PVC (10% of PVC); (5) EP-PVA (10% of PVA). Aluminum substrate.

Fig. 16 極限引張り強度に対するガラス繊維強化の影響

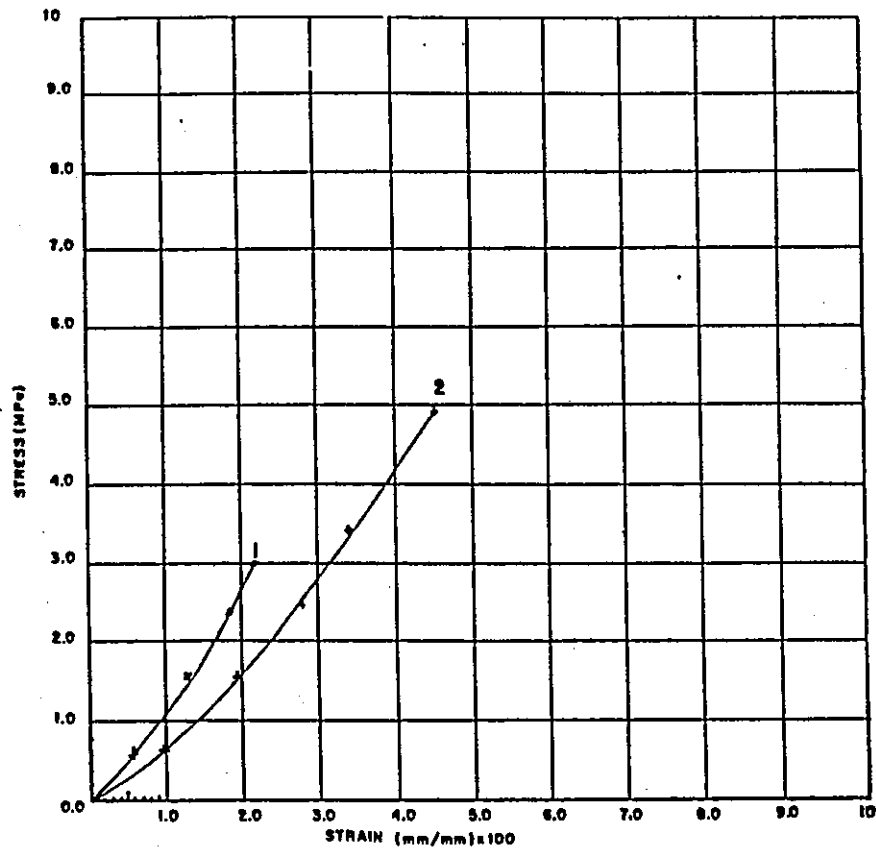


Fig. 16. Effect of glass fiber (GF) reinforcement on the ultimate tensile strength: (1) EP-GF (1% of GF); (2) EP-GF (2% of GF). Aluminum substrate.

Fig. 17 EP及"EP系グレート"の極限引張り強度に対する屋外曝露の影響

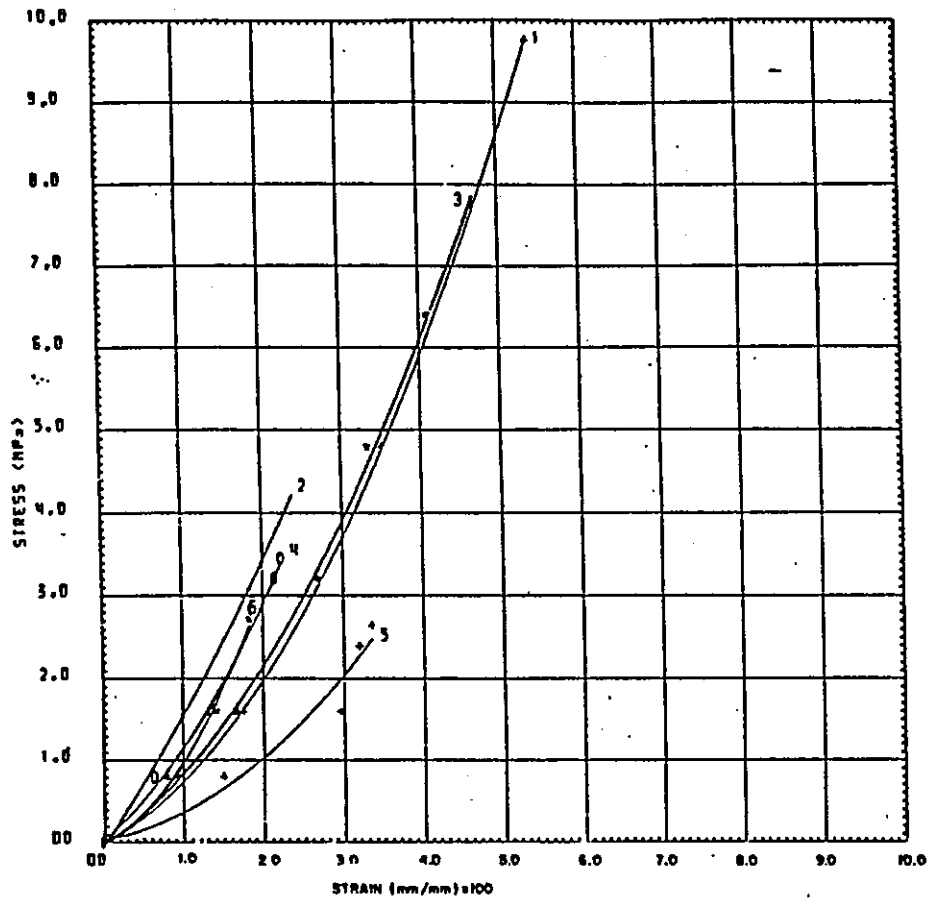


Fig. 17. Effect of outdoor exposure on the ultimate tensile strength of EP and EP-based blends: (1) EP (control); (2) exposed EP; (3) EP-DBP (6% of DBP); (4) EP-PVC (2% of PVC); (5) EP-PVC (5% of PVC); (6) EP-PVC (10% of PVC). Aluminum substrate.

日後の接着強度の変化も、極限引張り強さで調べた。(前頁 Fig. 17 参照) その結果 未変性 EP で強度が約 43% に低下した。これは結氷-解氷のくり返して、分子鎖の切斷が起ったためと考えられる。DBP 変性の場合、78% で比較的よいが、PVC の場合は、大きく劣化する。

接着剤として硬化した EP は、飲料水、ベンゼンには耐えるが、ジメチルホルムアミド (DMF)、アセトン、NaCl 水溶液、 CaCl_2 水溶液には弱い。また、メタノールにも余り強くない。

W-4 PB Rep NO. PB-84-118777 '83

長期暴露後の廃棄物囲いの内張システム

の評価 S.A. Roberts 他 (Malcolm Pirnie Inc.)

産業廃棄物と接触するところに使われるプラスチックシートの内張りについて、実験室、パイロット規模の試験はかなり行われているが、実際の工場や排水池でのこの内張りの状態についての報告は余り見当らない。

本調査は、プラスチック製内張りについて研究室での試験法を実装置で確認することと、ライナーの性能に及ぼす有害廃棄物処分での用地固有の影響を把握することとを目的としている。

排水池は 1973 年に北米東北部に建設された。この排水池は 20 ミル (0.5 mm) の塩ビシートで内張りされていたが、1982 年内張り更新に伴いサンプル採取が可能となった。

排水池の概略寸法は、巾85ft、長さ240ft、深さ9ftで、大
体南北の向きである。

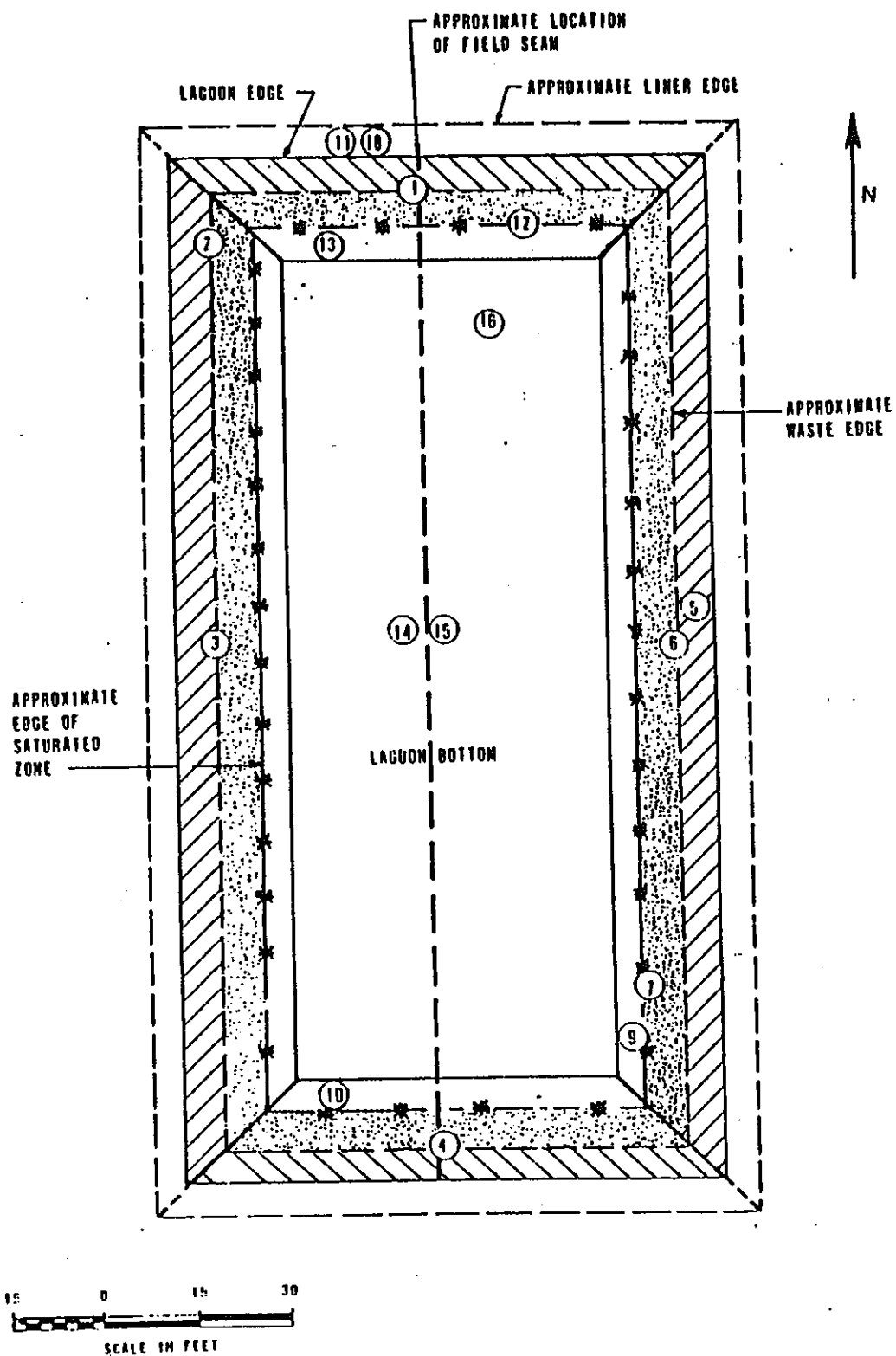


Figure 1 (See figure legends list)

塩ビライナーは加工業者が工場でス分割に組み立てたものを、現地で施工業者が中央部を継ぎ合わせた。溶媒で接着したものと思われる。

この池は、沈澱池として使われ、ポンプで送り込まれたスラリー状の廃棄物の固形分は沈降し、上澄は返送されていた。1,2年おきに浚渫したが、その際浚渫機の泥さらい器で、ライナーが破られることがあったと云う。

廃棄物は、硫酸カルシウムを主体とし、アンモニア、塩化物を含む灰白色微粒の湿ったスラッジである。

池の斜面のライナーに接するスラッジ飽和液の分析値をTable 1 に掲げた。

TABLE 1.

GENERAL ANALYSIS OF SLUDGE LIQUID

Item	Amount
pH	8.0 - 9.0
Specific conductance, μ mhos	15,000 - 60,000
Chlorides, mg/L	4,500 - 5,000
Sulfates, mg/L	15,000 - 20,000
Ammonia, mg/L	1,000 - 7,000

池は、最下位層が結晶質破砕物、その上が"漂礫土及び"
外縁堆積物の部分に設置されている。池の下部が~~有機物~~泥炭層
となっている部分もある。地下水面は6~8 ftで、池の底部は、
地下水面以下となる。

サンプル採取は Matricon 社が開発した方法で行った。
採取場所を Fig.1 (前々頁) と Fig.2 に示した。
池の上部のサンプルは直接切り取ることが出来たが、
下部のサンプルは一旦泥さらい器で取り出してか
ら切り取った。

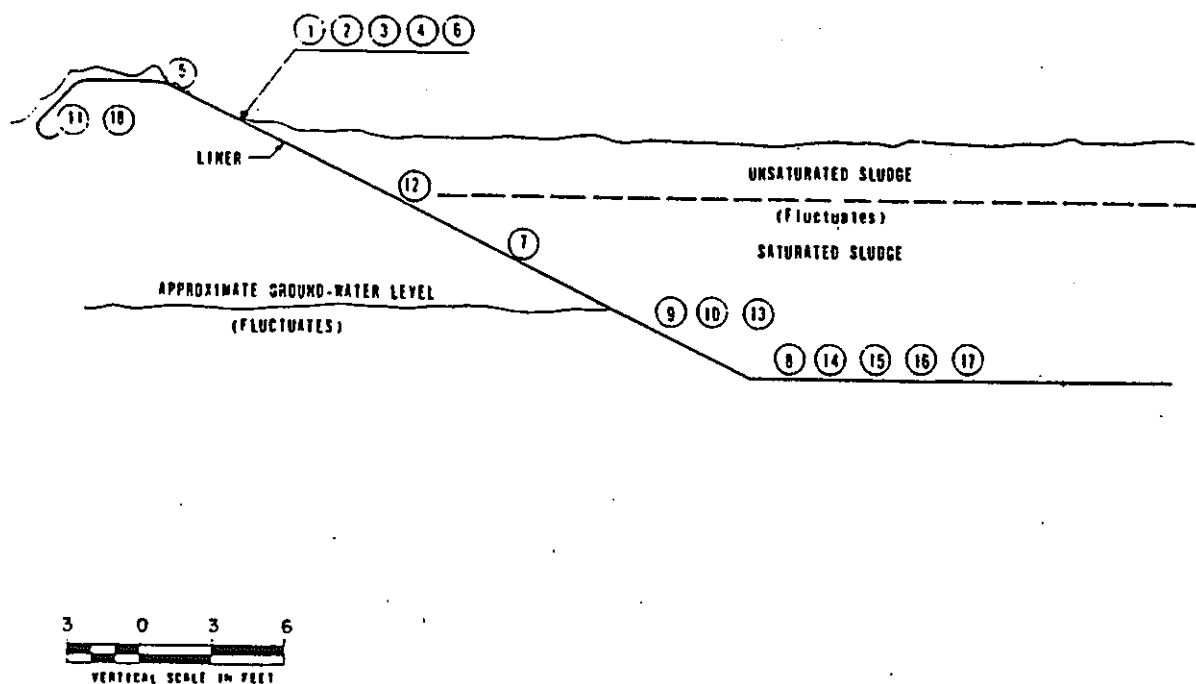


Figure 2 (See figure legends list)

Fig. 1, 2 に示した個所で採取した 18 ヶのサンプルから、標準試料相当品、東西南北各面、垂直断面に沿って「犬走り」- 底部間、接合部のサンプル 10 ヶを選び、引張強さ、引裂強度、破裂強度、硬度を調べた。また加熱収縮を測定し、シートの押出方向（高分子鎖の配列方向）をしらべておく。接合部は剪断、引剥し試験を行う。揮発分は 2 段階で除く。先づ CaCl_2 で水分を除去し、次いで $\text{CCl}_4/\text{CH}_3\text{OH}$ 、 105°C で有機揮発分を除去する。揮発分除去後、灰分を測定する。

日光暴露サンプルは、一般に脆く、乾いている。形の変化から局部的な収縮を起した場合も見出され、引張強さ、引裂強度の値も、この脆さを示している。これは抽出物が少ないこと、破断点での伸びが小さいことや硬度の高いことから、可塑剤が減少したためと思われる。脆くなかったのは排出口附近から採取した試料のみで、この試料は、排出物にさらされたものであり、日光暴露の試料としては、不適である。

スラッジ暴露部のサンプルについては、以下ノ状況である。

底部では飽和スラッジにさらされ、斜面ではスラッジ面の上下に応じて、飽和あるいは不飽和スラッジにさらされ、斜面上部では界面の移動に応じて日光とスラッジとにさらされる。なお、サンプル採取時気付いたことであるが、飽和スラッジ部のサンプルは下側の土壌の痕跡が付き、不飽和に接しているものが平存のに比べ、飽和ではふくれているものがあつたこと、南端斜面の底部に近い土壌に硫化水素臭があつたことも挙げておく。

斜面最上部の2つのサンプル(1と4)は、土壌中のサンプル(11)と似たデータである。抽出物量は少なく、破断点伸びも小さい。S-100^{注1)}の値は、スラッジ暴露中最高値であつた。

斜面底部に近いサンプルでの試験では、何れも大体類似した結果となる。すなわち、日光暴露サンプルと較べて、抽出分は多く、硬度は低く、破断点伸びは大きい。

注1) 100%伸びに対する応力 (psi)

池底部の異なる場所から採取した試料での水分は3.42%と2.49%、有機揮発分は0.85%と0.94%であり、硬度も等しかった。また、全試料中、抽出物量は最も多く、硬度は最も小さい。

土壌中のサンプル(11)は、出来れば標準試料として使いたかったが、池の清掃によるものか、日光や、スラッジにさらされたりしい。抽出物が少なく
注1) (前頁)
S-100が大きいことから或る程度苛酷な条件にさらされたようである。したがって標準試料として使えない。

接合部のサンプルでは、工場で行ったものを、異なる場所から数個、現場で行ったもの1個について試験した。接合はすべて溶剤で接着したと見られる。

工場の分は剪断試験が母材の74-99%で接着は良好である。現場接着ではきちんと接着されておらず、つけ落し部分があったが、接着部では母材の87%の剪断力を示し、良好と云える。しかし、引剥し強度は工場のものに近しい。

結論として、

1) 実装置での試験結果は、従来の研究室あるいはパイロット規模の研究も追認している。廃棄物処分池で
使用された塩ビ内張りサンプルの性質は、サンプリング場所や、
サンプルが何と接触していたかといった条件で、かなり変わるが、変化
の仕方を念めて、従来の実験室データから大体見当がつけられる。

2) 日光に対する暴露は、ライナー劣化の大きな要因とな
る。日光暴露サンプルでは、収縮も見られ、厚みも薄くなった。
この場合物性は劣化し、可塑剤の減少が起っている。

しかし、池底部のサンプルは、物性も、可塑剤も、も
とのままである。

3) Table 6 で廃棄物下に9年間さらされたライナーを、未
暴露の20ミルの塩ビシートと比較した。各測定値は釣合っ
ているので、この場合、PVCライナーに対する廃棄物の
影響はないととれるが、もとのサンプルが入手
出来れば、実験結果の定量的取扱いが出来たであ
ろう。(Table 6 は末尾に掲載)

4). 工場での接着は、長期間の暴露に対して無きずであつたが、現場接着はそのようにはいかなかつた。工場接着の剪断試験では、サンプルの接着端からはがれ、ライナーの強さを表わしている。しかし、現場接着では接着端の「はがれ」もあるが、接着剤の塗り残り部分も見出された。これらは、現場の接着作業が適切でなかったことを示すとともに、囲いの内張りを成功させるために現場シールの重要性を強調している。

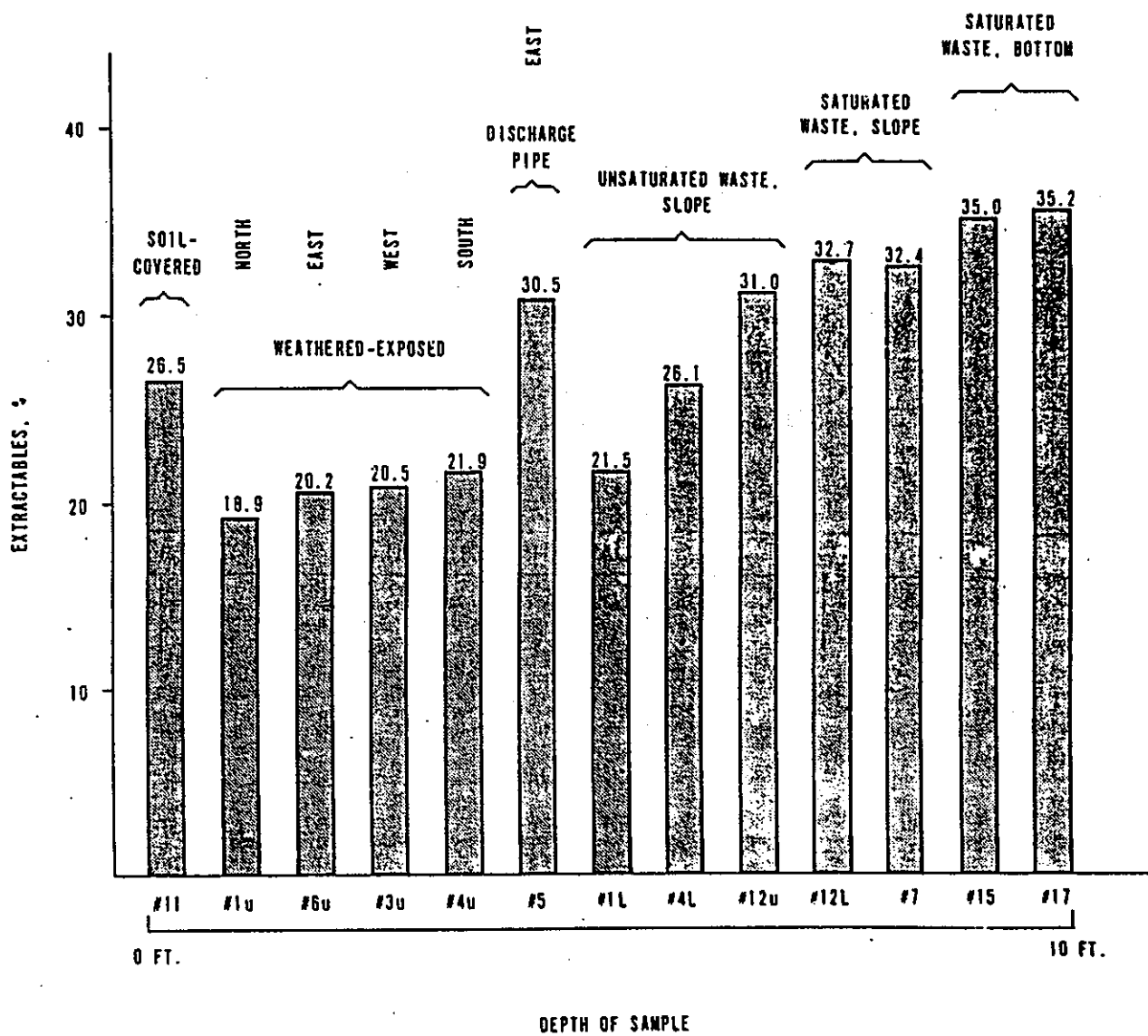


Figure 3 (See figure legends list)

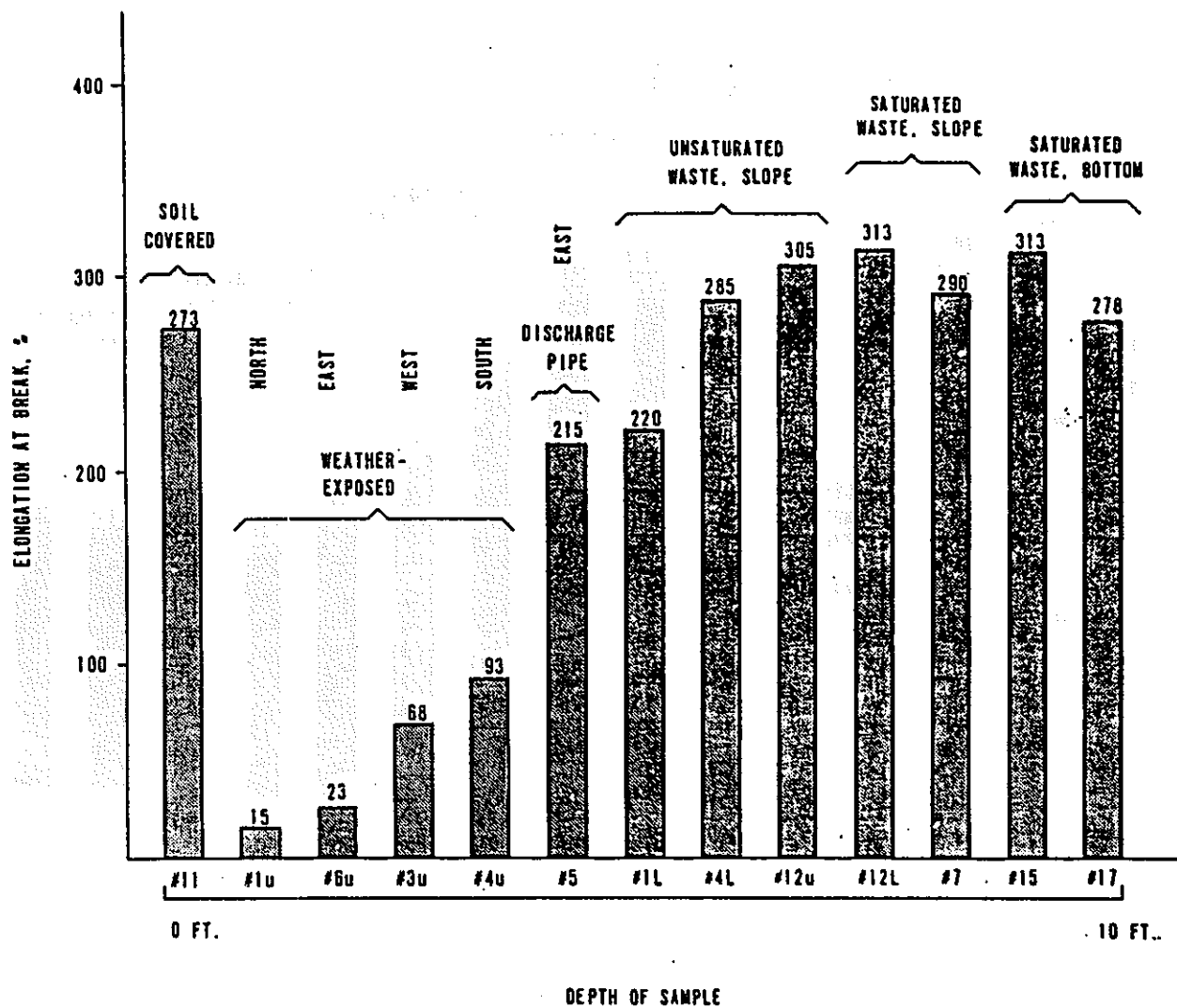


Figure 4 (See figure legends list)

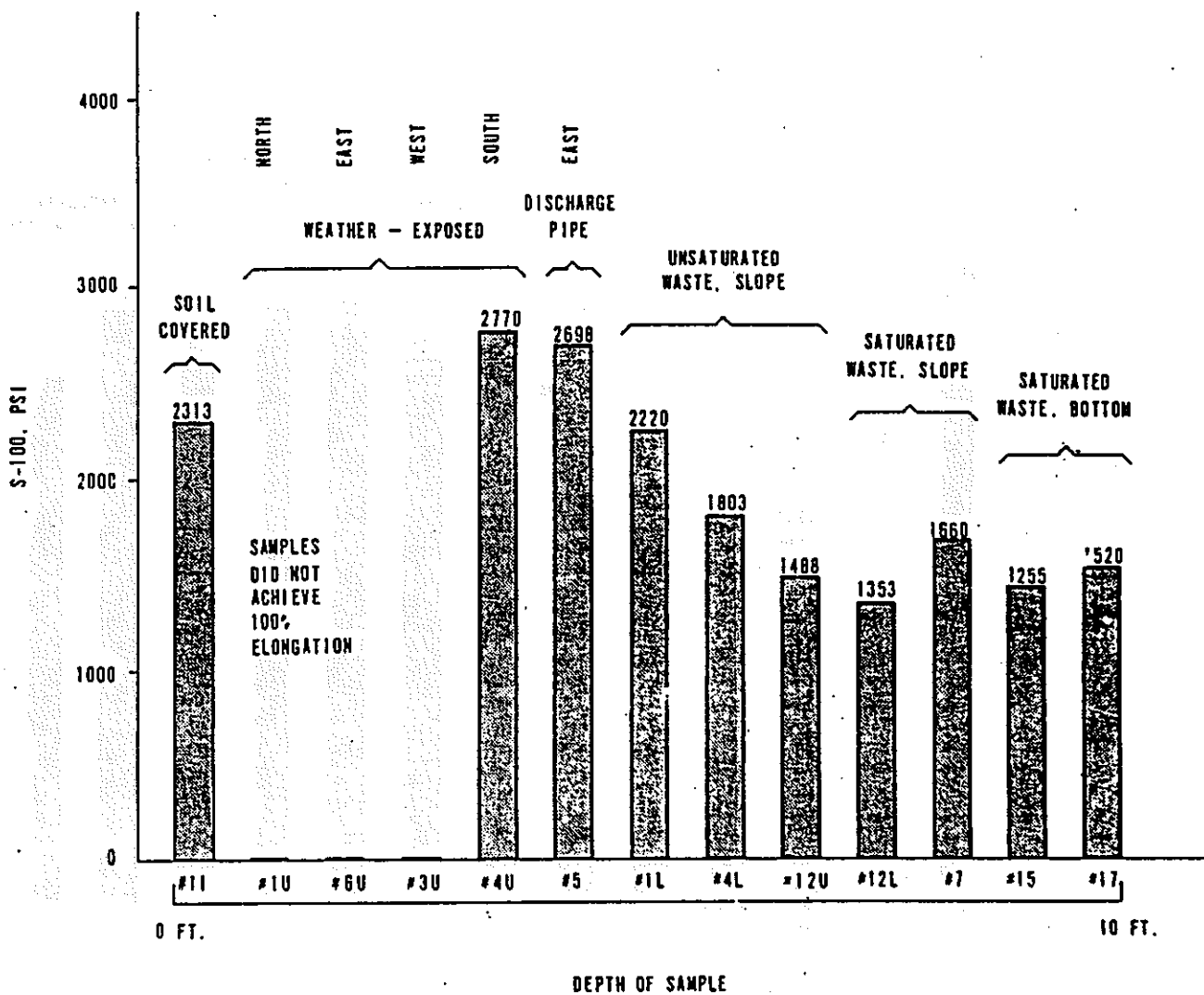


Figure 5 (See figure legends list)

TABLE 6. PROPERTIES OF UNEXPOSED 20-MIL PVC MEMBRANES^a AND SAMPLES EXPOSED TO SLUDGE ON LAGOON BOTTOM

Physical properties	Unexposed membranes ^a				Exposed membranes	
	#17 ^b	#19	#67	#88	#15	#17
Average thickness, mils	20	22	22	20	20	21
Tensile strength, psi:						
Machine	2,640	2,780	3,020	3,395	2,460	2,760
Transverse	2,520	2,260	2,765	2,910	2,320	2,550
Elongation at break, %:						
Machine	270	330	385	325	310	265
Transverse	290	340	415	335	315	290
Tensile set, %:						
Machine	68	97	192	102	70	60
Transverse	77	105	207	101	80	70
S-100, psi:						
Machine	1,260	1,150	1,250	1,870	1,265	1,625
Transverse	1,130	1,060	1,110	1,600	1,245	1,415
S-200, psi:						
Machine	2,080	1,890	1,820	2,610	1,805	2,280
Transverse	1,850	1,590	1,585	2,190	1,700	1,975
Tear strength (Die C), ppi:						
Machine	350	295	340	465	260	325
Transverse	315	275	295	470	270	295
Puncture resistance:						
Stress, lb	25.8	24.0	27.3	28.6	26.1	32.6
Elongation, in.	0.69	0.71	0.68	0.56	0.69	0.67
Thickness, mils	20	21	22	----	20	21
Hardness, Durometer A points						
5-sec reading	76A	72A	75A	80A	72A	71A

^aSource: Reference 5, p. 50.

^bLiner number. Unexposed liner numbers are Matrecon inventory numbers; exposed liner numbers are sludge lagoon sample numbers.

^cTests performed are tensile strength, ASTM D412; tear strength, ASTM D624; puncture resistance, FTMS 101B, Method 2065; and hardness, ASTM D2240.

W-5 Pap Int Connos Forum No. 84-355 '84

パイプラインの被覆。それは本当にその場しのぎの
方法なのか I K.E.W. Coulson 他 (NOVA, Canada)

エネルギー探査開発の最前線がひろがるにつれて、パイプの外面被覆に対する要求は厳しくなりつつある。地中に埋設したり、海中で使用するパイプラインの外面の腐食を防ぐ最も有効な方法は、保護被覆に陰極防食を組合せる方法であり、これが有効に働くためには、耐久性の被覆を選ぶことが望ましい。被覆は、その環境に左右されるから、予め十分な環境の理解が重要である。

文献や業者の技術資料から被覆の最適化を試みたが不可能だったので、各種被覆の性能の適切な評価と予測のため、NOVA社自身の研究室評価法をつくった。以下その実験法、試験装置、結果について述べる。これは 1980～1982年の期間で実施したものである。

評価に用いたパイプは、外径 60.3mm, 290MPa級
で、公称厚み 3.18mm である。パイプの被覆はすべて
被覆材メーカー側で実施している。

評価は下表の 10 種、33 件について行った。建設から稼
動が終る迄、パイプラインのおかれた環境から、被覆に
要求される性能を分類し、パイプラインの被覆で重要と
考えられる性質を次の 12 項目にまとめた。(次頁)

パイプライン被覆の標準試験法は、ASTM 以外にもある
が必ずしも十分でないので NOVA 社で開発・修正を加え
た。これと ASTM のものとも Table 1 に対比した。(次頁)

Coating Type	Number of Systems Tested	
Coal tar enamel	コールタール	1
Coal tar/polyester	コールタール ポリエステル	1
Extruded polyethylene	押出ポリエチレン	3
Fusion bond epoxy	溶融付着エポキシ	10
Polyethylene tape (Pressure sensitive)	ポリエチレンテープ (感圧テープ)	8
Polyethylene tape (Butyl backing)	ポリエチレンテープ (ブチルゴム裏打ち)	3
Polyethylene tape (High heat application)	ポリエチレンテープ (高温用)	2
PVC tape	PVC テープ	3
Polyurethane	ポリウレタン	1
Polyurethane/tar	ポリウレタンタール	1
Total of Coating Systems Tested		<u>33</u>

パイプラインの被覆で重要と考えられる性質

1. 接着性	Adhesion
2. 化学薬品耐食性	Chemical resistance
3. 電気抵抗	Electrical resistance
4. 柔軟性	Flexibility
5. 硬度/耐摩耗性	Hardness/Abrasion resistance
6. 耐衝撃性	Impact resistance
7. 針入抵抗性 (針入度)	Penetration resistance
8. 陰極剥離抵抗性	Resistance to cathodic disbondment
9. 高温安定性	Stability at elevated temperature
10. 土壌応力抵抗性	Soil stressing resistance
11. 吸水抵抗性	Water absorption resistance
12. 耐候性	Weathering resistance

TABLE 1

LABORATORY TESTS USED FOR THE EVALUATION OF
PIPELINE COATINGS

Properties	ASTM Designation	Designated Test For This Evaluation	Availability of Test Equipment Used	Test Duration
Chemical Resistance	G20-77	NOVA Standard #19066	2	12 months
Cathodic Disbondment	G8-79	NOVA Standard #19053	1	28 days
Cathodic Disbondment (Elevated Temperature)	G42-75T	NOVA Standard #19053	1	15 days
Flexibility	G10-77	NOVA Standard #19077	1	35 mins.
Hardness	D2240-75	D2240	2	15 mins.
Impact	G14-77	G14-77	2	1 hr.
Penetration	G17-77	G17-77	2*	3 to 60 days
Soil Stressing	-	NOVA Standard #19076	1	Ongoing
Water Absorption	D570-63	D570-63	2	24 hrs.
Weathering	G11-79	NOVA Standard #19065	1	1 and 2 years

1. Equipment had to be constructed.
2. Equipment is commercially available.

*Equipment for this test was a modification of the Gardner Impact Tester.

化学薬品耐食性は、敷設地以外に、貯蔵、輸送、建設等を考慮し、蒸留水、ディーゼル油、ガソリン、メタノール、鹼水、0.1% NaOH (陰極保護時のアルカリ度) およびメチルエチルケトン (MEK) を使用し、調べた。

これらを密閉容器中に入れ、被覆パイプのサンプルも、半分は液中、半分は蒸気に暴す。(Fig. 2 参照)。12ヶ月後取り出して被覆の状態を調べ次の判断基準(等級)によって判定する。等級1, 2は不合格、3, 4は合格とする。

サンプル外観検査	等級
被覆の全面破損、ふくれ、完全な剝離、液体の大量浸入	1
被覆の軟化、各所に起る剝離、液体の少量浸入等有害な結果	2
被覆に多少の影響を及ぼした場合(例えば半径5mm以内の剝離)	3
被覆に何等の影響が見られなかった場合	4

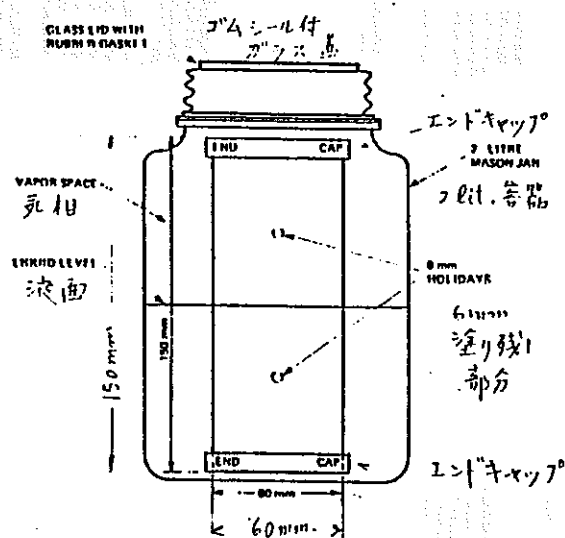


Fig. 2 - Schematic Test Cell of Chemical Resistance

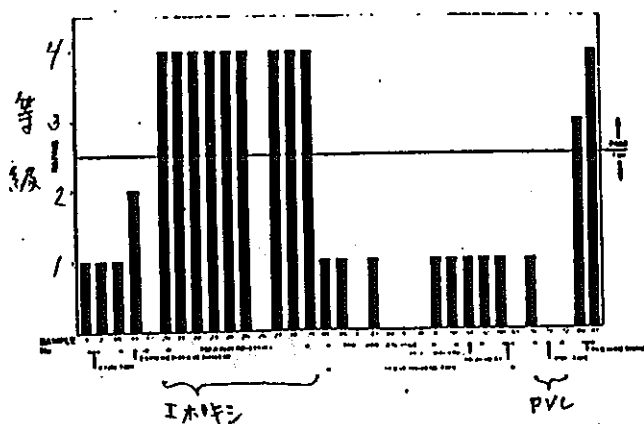


Fig. 3 - Chemical Resistance Test: Diesel Fuel

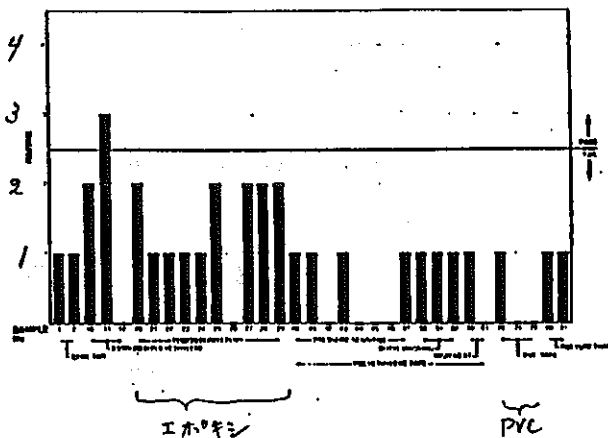


Fig. 7. - Chemical Resistance Test: M.E.K.

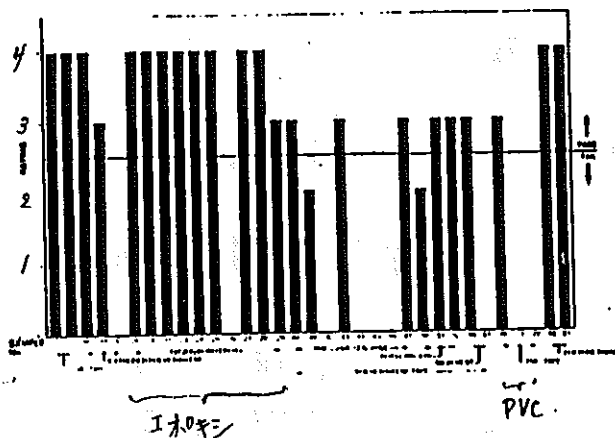


Fig. 4 - Chemical Resistance Test: Distilled Water

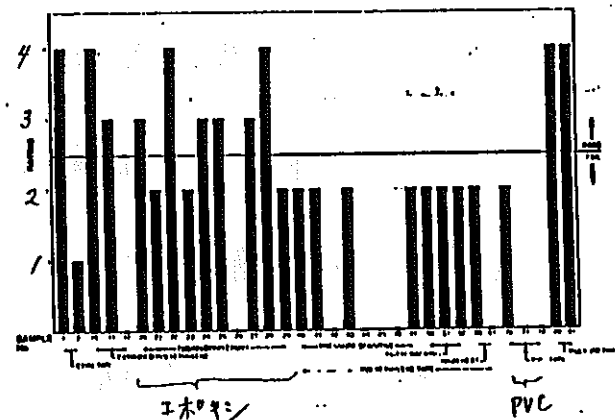


Fig. 8 - Chemical Resistance Test: 10% NaCl

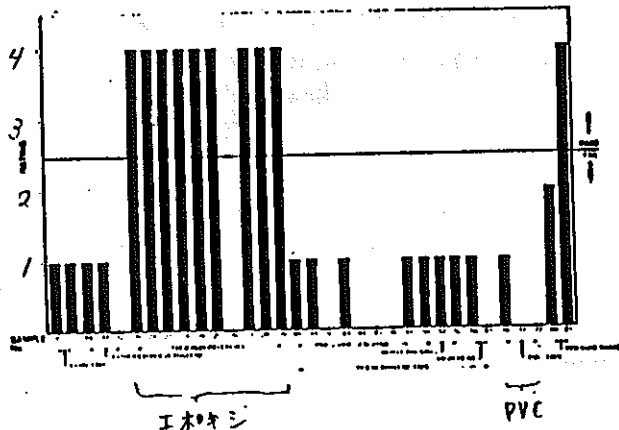


Fig. 5 - Chemical Resistance Test: Gasoline

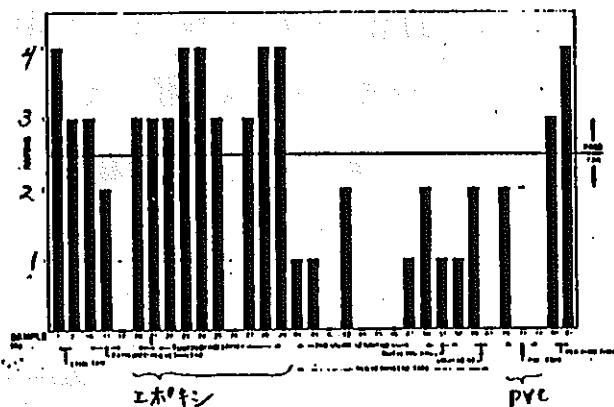


Fig. 9 - Chemical Resistance Test: 0.1% NaOH

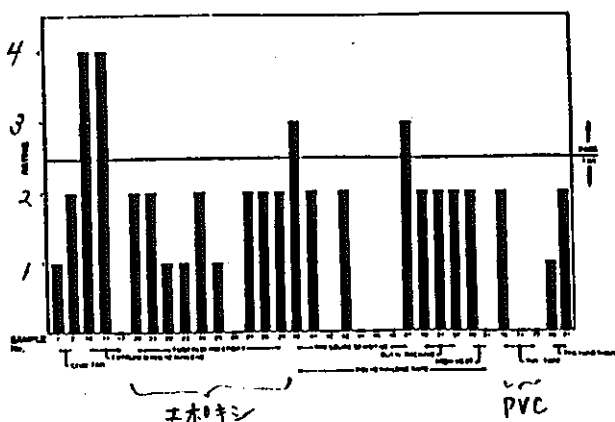
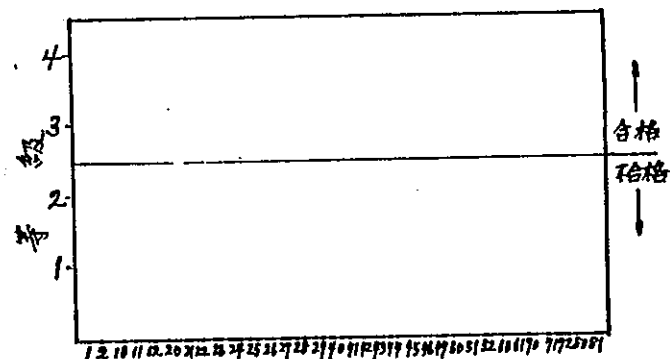


Fig. 6 - Chemical Resistance Test: Methanol



1, 2: 1-ルター 10, 11, 12: 坪木和イチレン
20, 29: 落島エポキシ 40~61: 木田エチレンI-7
70, 71, 72: PVCラ-7 80, 81: 木田イタレン

結果は Fig.3~Fig.9 にグラフで示した(前頁)。

陰極剝離、高温陰極剝離については省略する。

寒冷地でのハイフ敷設では、寒い現場でのハイフ作業が行われる。その際のハイフ被覆の割れや はがれなどに対する抵抗性の指標が、柔軟性試験である。

Fig.14 の試験機により、Table 2 の結果を得た(次頁)。

試験温度は 21°C と -30°C であった。

被覆の硬さは、ショア硬さ試験機(Fig.16)(次頁)により、

ASTM に従って、 21°C で測定した。出荷や取扱中受ける摩擦や、引かき傷に対する抵抗性の目安で、Fig.17(次頁)に結果を回示した。

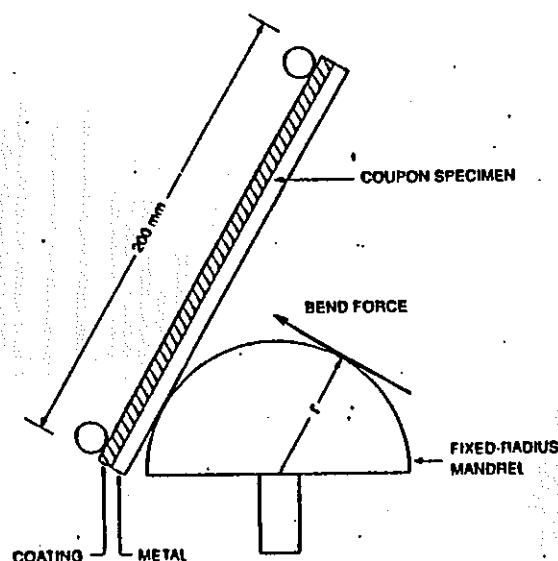


Fig. 14 - Schematic of Bend Machine Head

TABLE 2

FLEXIBILITY TEST RESULTS

(Results in Degrees Per Pipe Diameter Length)

Sample Code	Coating System	Test Temperature	
		21°C	-30°C
1	Coal Tar Enamel	2.34°	<0.46°
10	Extruded Polyethylene	2.34°	2.34°(1)
11	Extruded Polyethylene	2.34°	2.34°(1)
12	Extruded Polyethylene	2.34°	2.34°(1)
20	Fusion Bond Epoxy	2.34°	2.34°
21	Fusion Bond Epoxy	2.34°	2.34°
22	Fusion Bond Epoxy	2.34°	2.34°
23	Fusion Bond Epoxy	2.34°	2.34°
24	Fusion Bond Epoxy	2.34°	2.34°
25	Fusion Bond Epoxy	2.34°	2.34°
26	Fusion Bond Epoxy	2.34°	2.34°
27	Fusion Bond Epoxy	2.34°	2.34°
28	Fusion Bond Epoxy	2.34°	2.34°
29	Fusion Bond Epoxy	2.34°	2.34°
41	Polyethylene Tape (Pressure Sensitive)	2.34°	0.46°
45	Polyethylene Tape (Pressure Sensitive)	2.34°	2.34°(2)
46	Polyethylene Tape (Pressure Sensitive)	2.34°	2.34°(2)
50	Polyethylene Tape (Butyl Backing)	2.34°	2.34°(2)
51	Polyethylene Tape (Butyl Backing)	2.34°	2.34°(2)
80	Polyurethane	2.34°	2.34°
81	Polyurethane Tar	2.34°	0.46°

(1) Adhesion loss of coating to substrate.

(2) Extensive damage noted on all pressure and handling points.

シヤ硬さ試験機

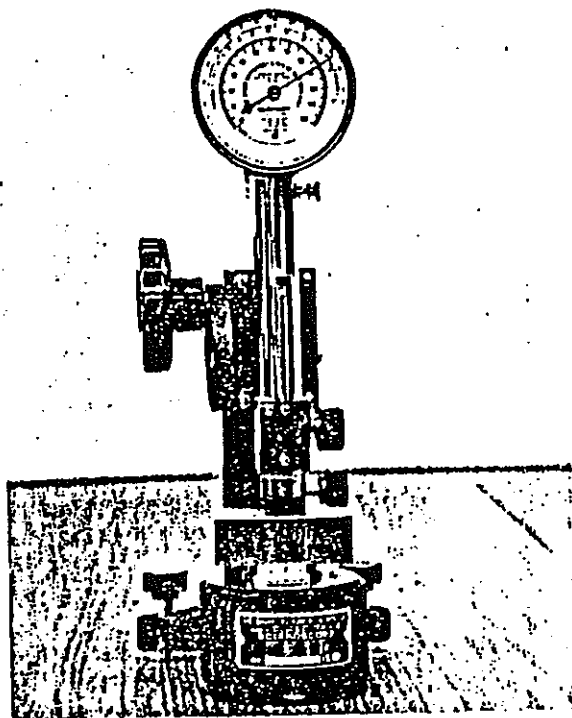


Fig. 16 - Shore Scleroscope Hardness Tester

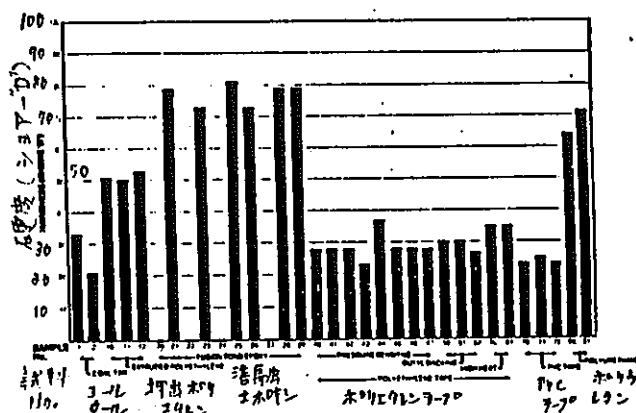


Fig. 17 - Hardness Results

埋戻しの時、石や氷結物が被覆パイプ上に落下して与える損傷に対する抵抗性は、耐衝撃性で評価される。ガードナー衝撃試験機を用い、ASTMによって試験する。試験温度は75, 50, 20, 0, -10, -30, -50℃の7水準で、結果は19～25図に示した。(次頁)

Fig. 27 は針入度試験の結果である。上記ガードナー衝撃試験機を改造し、ASTMにより試験した。この結果はパイプ下面の被覆が受ける集中荷重に対する抵抗性の目安になる。

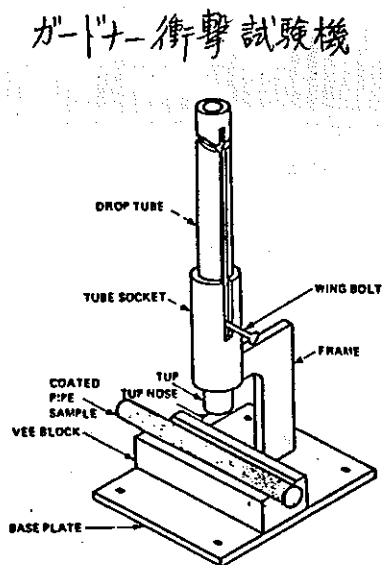


Fig. 18 - Schematic of Impact Testing Equipment

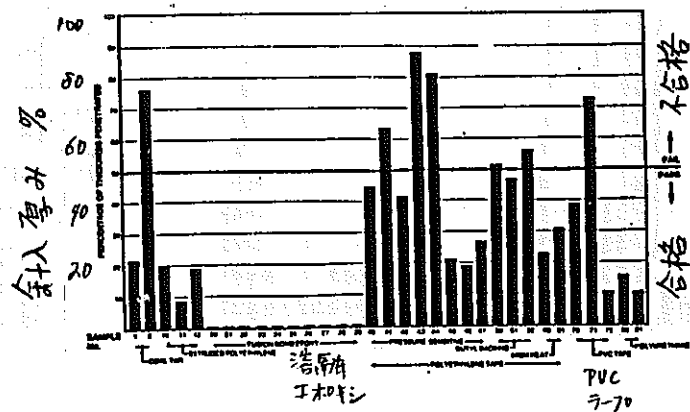


Fig. 27 - Penetration Results

針入抵抗性(針入度)試験機

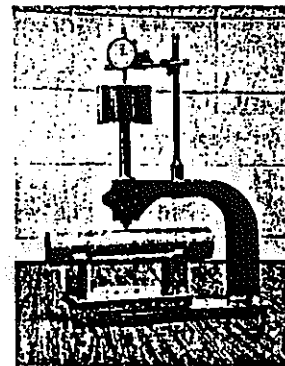


Fig. 26 - Penetration Test Equipment

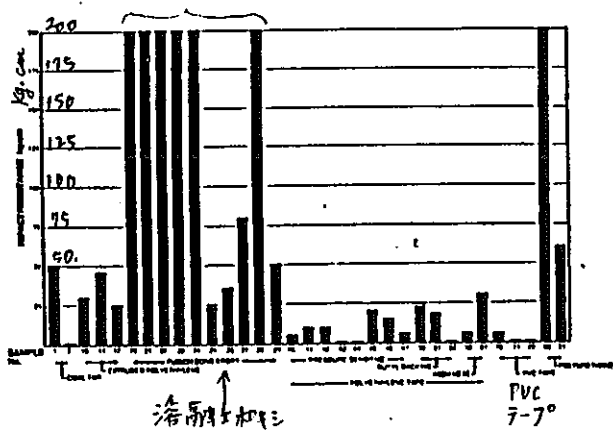


Fig. 19 - Impact Resistance at 75 C

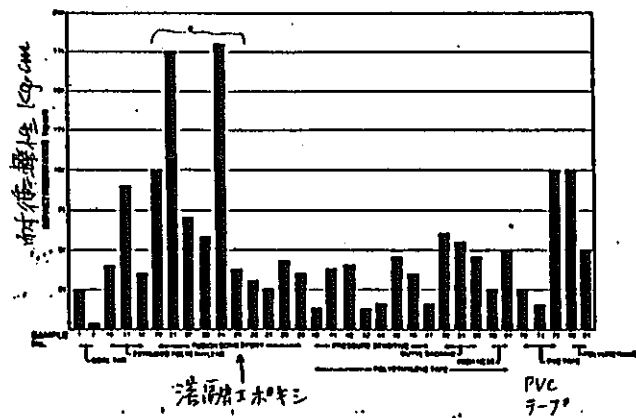


Fig. 23 - Impact Resistance at -10 C

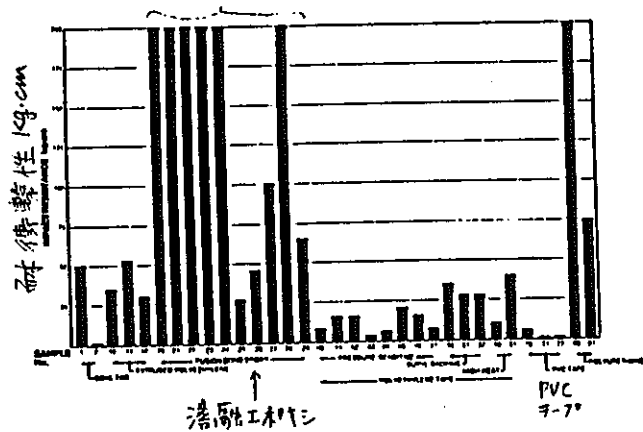


Fig. 20 - Impact Resistance at 50 C

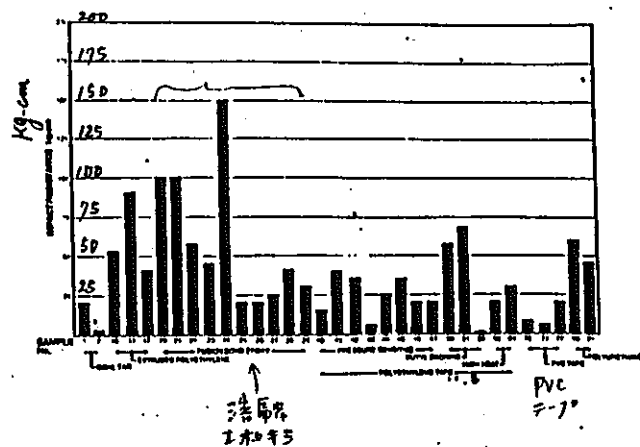


Fig. 24 - Impact Resistance at -30 C

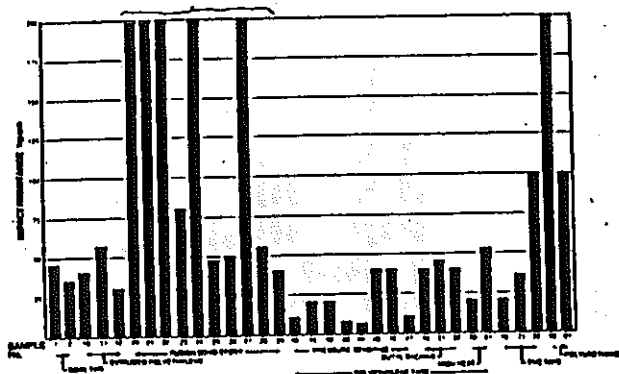


Fig. 21 - Impact Resistance at 20 C

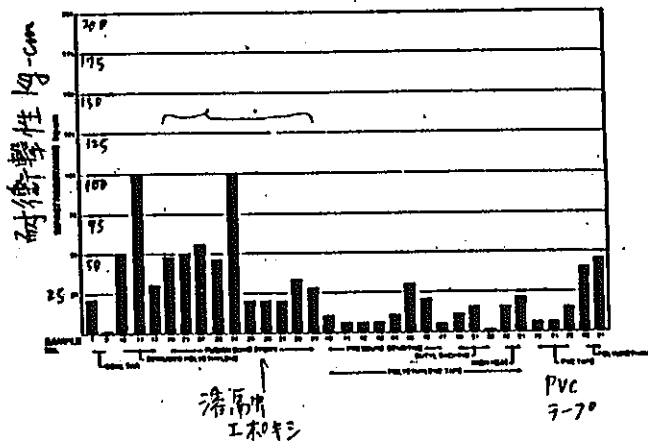


Fig. 25 - Impact Resistance at -50 C

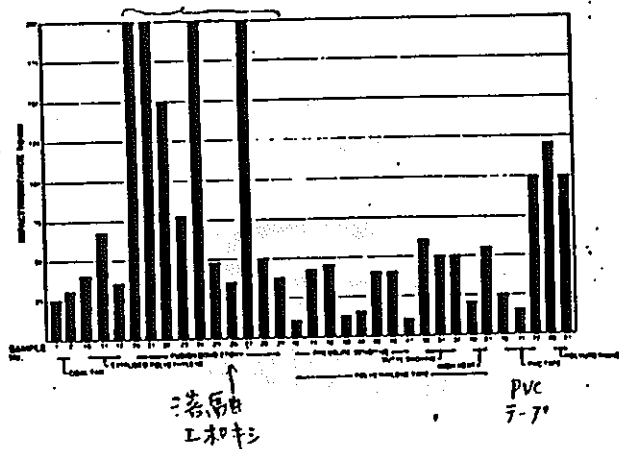


Fig. 22 - Impact Resistance at 0 C

グラフ横軸はサンプル No. で

1,2: コーポラル

10,11,12: 押出ポリエチレン

20~29: 溶融エポキシ

40~61: ポリエチレン 7-7°

70,71,72: PVC 7-7°

80,81: ポリウレタン

土壌応力と云うのは膨脹性土壌、例えば乾・湿・結・解
氷で目立った体積変化を示す粘土が、パイプ被覆に強固に
付着して、破壊させるもので、この土壌応力を調べるのがNOVA
社特有の試験法である。

Fig. 28の装置で乾・湿サイクルを12, 24回繰り返してTable 3の結
果を得た。

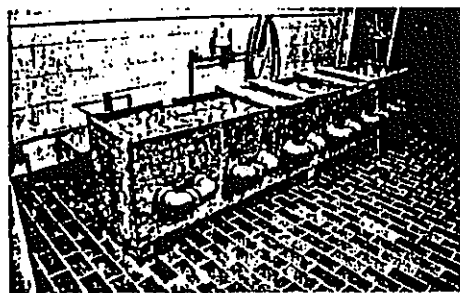


Fig. 28 - Soil Stress Box

TABLE 3
SOIL STRESSING EVALUATION

Sample #	System	Condition of Sample	
		12 Months	24 Months
1	Coal Tar Enamel	Extreme Deterioration Sample Removed	-
10 11	Extruded Polyethylene	NC NC	NC NC
20 21 25	Fusion Bond Epoxy Fusion Bond Epoxy Fusion Bond Epoxy	NC NC NC	NC NC NC
40 47	Polyethylene Tape (Pressure Sensitive) Polyethylene Tape (Pressure Sensitive)	HW HW	W W
50 51	Polyethylene Tape (Butyl Backing) Polyethylene Tape (Butyl Backing)	NC NC	HW HW
80 81	Polyurethane Polyurethane Tar	NC NC	NC NC

Codes: NC - No Change
HW - Minor Wrinkling
W - Wrinkling With Overlap Loss of Adhesion

ASTMのフロラスチックの水分吸収法によってFig.30の結果を得た。この結果と化学薬品耐食性Fig.4とでは、短期と長期で結果の逆転するものがある。著者らは、Fig.4の方が実情に近いと考えている。

ハイフノ埋設あるいは敷設前に、長期間屋外貯蔵する場合、被覆の安定性評価のため、耐候性試験が必要である。

NOVA社の試験は、ハイフノ貯蔵の可能性のある ~~最暑~~/最乾、~~最寒~~/最湿の地点で屋外暴露試験を行う方法で、この地域はAllertaの気象アトラスを用いて確認した。

12ヶ月および24ヶ月後、試料の陰極剝離、柔軟性、耐衝撃性も測定した。Table 4 (次頁)は被覆グループ毎の平均値である。

全体を通しての結果も、被覆の種類毎に要求された最適値に対する合格率で表わす。(次頁 下段の表参照)

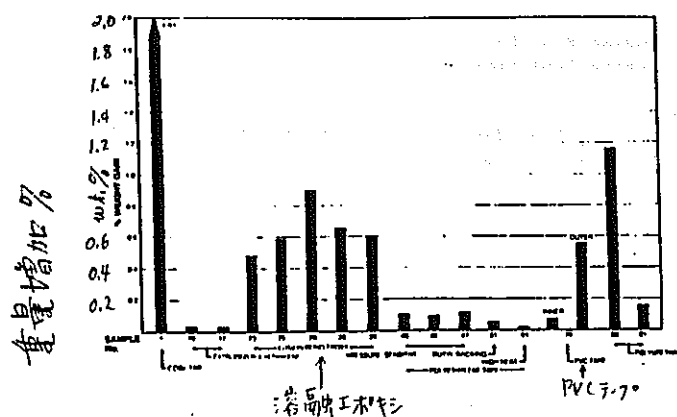


Fig. 30 - Water Absorption Test Results

一見して優れたものがはっきりわかるが、全てのハイクォラインの中で最良のものが決まったと考えることは早計である。被覆は、その地域と、使用条件及び経済性を考慮して選ぶべきである。

TABLE 4

RESULTS FOR EACH GENERIC COATING WEATHERED

Generic Coating Type	Weathering Period	Cathodic Disbondment (Radius-mm)	Flexibility (Maximum Deformation in Degrees Per Pipe Diameter Length)		Impact Resistance (Kg-Cm)						
			21°C	-30°C	75°C	50°C	20°C	0°C	-10°C	-30°C	-50°C
Coal Tar Enamel	Original	6.00	2.34	<0.46	50	50	45	25	25	20	20
	12 Months	6.00	2.34	<0.46	50	45	40	30	25	20	20
	24 Months	3.00	2.34	<0.46	55	50	40	25	25	20	20
Extruded Polyethylene	Original	11.25	2.34	2.34	37.5	44	49	54	65	72	75
	12 Months	5.25	2.34	2.34	31	40	48	65	70	65	70
	24 Months	7.75	2.34	2.34	30	35	43	43	70	63	60
Fusion Bond Epoxy	Original	9.40	2.34	2.34	145	170	140	108	83	65	46
	12 Months	10.77	2.34	1.54	155	153	133	106	103	71	56
	24 Months	11.14	2.34	1.54	182	180	161	167	140	141	140
Polyethylene Tape	Original	23.75	2.34	2.34	14	16	30	42	39	33	15
	12 Months	25.25	2.34	1.82	14	18	36	40	35	29	19
	24 Months	30.25	2.34	1.82	14	23	39	39	40	30	39
Polyurethane	Original	14.50	2.34	2.34	200	200	200	200	175	150	40
	12 Months	15.00	2.34	0.47	200	200	200	200	150	125	35
	24 Months	17.00	2.34	0.46	200	200	200	200	100	100	40
Polyurethane/Tar	Original	3.50	2.34	0.46	60	75	100	100	50	45	45
	12 Months	5.00	2.34	<0.46	35	40	50	50	45	30	40
	24 Months	7.50	2.34	<0.46	35	40	45	55	50	30	40

Coating System	Number of Tests Performed	Number of Tests Passed	Percent Pass Rate
Coal Tar Enamel	26	10	38.5
Coal Tar Polyester	19	2	10.5
Extruded Polyethylene	26	18	69.2
Fusion Bond Epoxy	26	23	88.5
Polyethylene Tape (PS)	26	5	19.2
Polyethylene Tape (BB)	23	4	17.4
Polyethylene Tape (HH)	20	5	25.0
PVC Tape	20	3	15.0
Polyurethane	26	21	80.8
Polyurethane Tar	26	19	73.1

「堀割り」などにパイプ
を敷設するとき柔軟すぎる
被覆で付着することがある
"Belt Burn" →

被覆には或る程度
の硬度が要求される。



Fig. 15 - Illustrates "Belt Burn"
During Handling

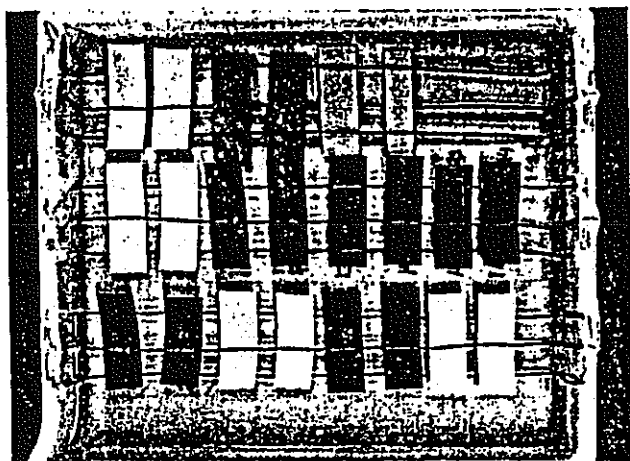


Fig. 29 - Water Absorption Test

吸水(抵抗性)試験装置

ASTM D570-63



耐候性試験装置
NOVA社試験法。
期間1年及6年
→

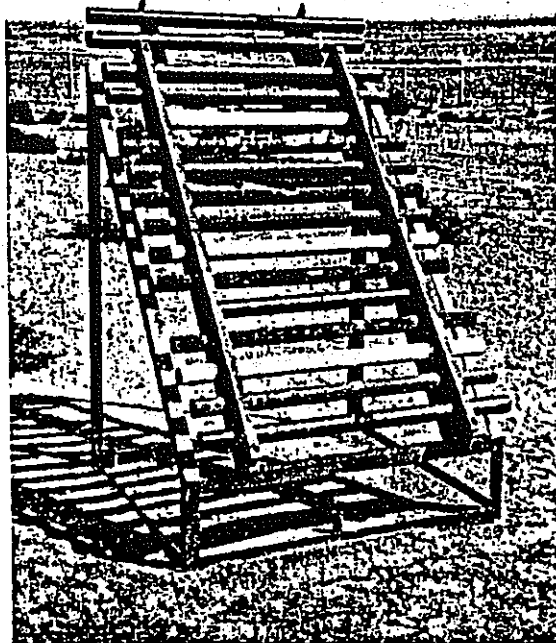


Fig. 31 - Weathering Racks

高分子の光による劣化 生き残りにかける研究開発

大沢善次郎 (群馬大学工学部)

高分子の光劣化に対する基本的な考え方として、地上に到達する太陽光 290 nm 以上の波長領域に対し、高分子構成単位や官能基が光を吸収して劣化が始まる場合と、純粋な化学構造では吸収が考えられなくても、不純物や異種構造が発色団となって光を吸収し劣化が始まる場合との二つに分けられる。

前者として芳香族系ポリアミド、ポリエステル、ポリスルホン、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキサイドを、後者としてポリオレフィン、ポリビニルハライド、ポリスチレン、ポリジエン系の高分子をあげ、後者、とくにポリオレフィンについて多少詳しく解説している。

ポリプロピレンについて、光劣化開始点の種類と推定濃度、量子収率、光分解速度が Table 1 として示されている。

(次頁)

Table 1 PHOTOINITIATING SPECIES IN POLYPROPYLENE

INITIATING SPECIES	(mole/einstein)	ESTIMATED CONC (M)	RATE OF PHOTOLYSIS PRODUCT FORMATION (M/sec)
C-T COMPLEXES			
$\{CH_2-CH(CH_3)\} \cdots O_2$	~0.02	-	4×10^{-11} (free R.)
$\{>C<\} \cdots O_2$	0.02	-	
OXIDATION PRODUCTS			
PP-OOH	2 or >2	$\sim 5 \times 10^{-3}$	$\sim 5 \times 10^{-8}$ (caged PPO + ·OH)
PP-OO-PP	2	$< 1 \times 10^{-4}$	$< 3 \times 10^{-10}$ (caged PPO·)
$-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{ }}{\underset{\underset{O}{ }}{C}}-CH_2-\overset{\overset{H}{ }}{C}-$	0.16	$< 1 \times 10^{-3}$	$< 1 \times 10^{-8}$ (caged PP·)
$-C-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{ }}{\underset{\underset{O}{ }}{C}}-$	0.02	$< 1 \times 10^{-3}$	$< 1 \times 10^{-9}$ (caged PP· + CH ₃)
CATALYST RESIDUES			
Ti(OBu) ₄	~0.02	1.1×10^{-4}	$\sim 6 \times 10^{-8}$ (free BuO·)
TiO ₂ (rutile)	~0.4		$\sim 1 \times 10^{-7}$ (free R.)
OTHER CHROMOPHORIC IMPURITIES	(Fe ³⁺ , Antioxidant, Unsaturation etc.)		
POLYNUCLEAR AROMATIC	$10^{-3} - 10^{-5}$		

ポリオレフィンの場合、発色団即ち分解開始点は、金属化合物(触媒残渣など)、 $ROOH$ 、 $>C=O$ 、多環芳香族化合物が拠点であるのに対して、ポリ塩化ビニルの場合は Table 2 のような不規則構造が存在し、アリル位の塩素 (Table 2 または Fig. 2 の $-CH=CH-\underset{Cl}{CH}-$ の Cl) が反応の拠点になると考えられている。

Table 2 IRREGULAR STRUCTURES IN PVC

STRUCTURE		No. in 1000 C's
HEAD TO HEAD	$\begin{array}{c} -CH-CH- \\ \quad \\ Cl \quad Cl \end{array}$	3 - 3.5
BRANCHING	$-(CH_2)_n Cl$	
	SHORT CHAIN	5 - 6
	LONG CHAIN	0.1 - 0.5
UNSATURATED GROUPS		
DOUBLE BOND	$C=C$	
	NMR METHOD	1 - 2.5
		1.2 - 2.5
		1 - 1.5
	BROMINE "	0.7 - 1.5
	PHENOLYSIS	0.2 - 1.0
ALLYLIC Cl	$\begin{array}{c} -CH=CH-CH- \\ \quad \quad \\ \quad \quad Cl \end{array}$	0.6 - 0.8
		0.5 - 2.0
CARBONYL	$C=O$	1/100-1000 PERS

生成したポリエンは増感剤として作用し POOH の分解を促進する。(次頁 Fig.2.7式参照)

下の Fig.1 は ポリ塩化ビニルフィルム の光酸化実験で、 PVC に吸収された光量子の数と PVC フィルム中の C=O 基と POOH の濃度を示したものである。これは著者大沢氏が、反応式 Fig.2(次頁)で示される α -クロルケトン構造の存在と、劣化開始拠点としての重要性を示すために用いたものである。

ポリスチレンの場合も、触媒残渣、添加剤と

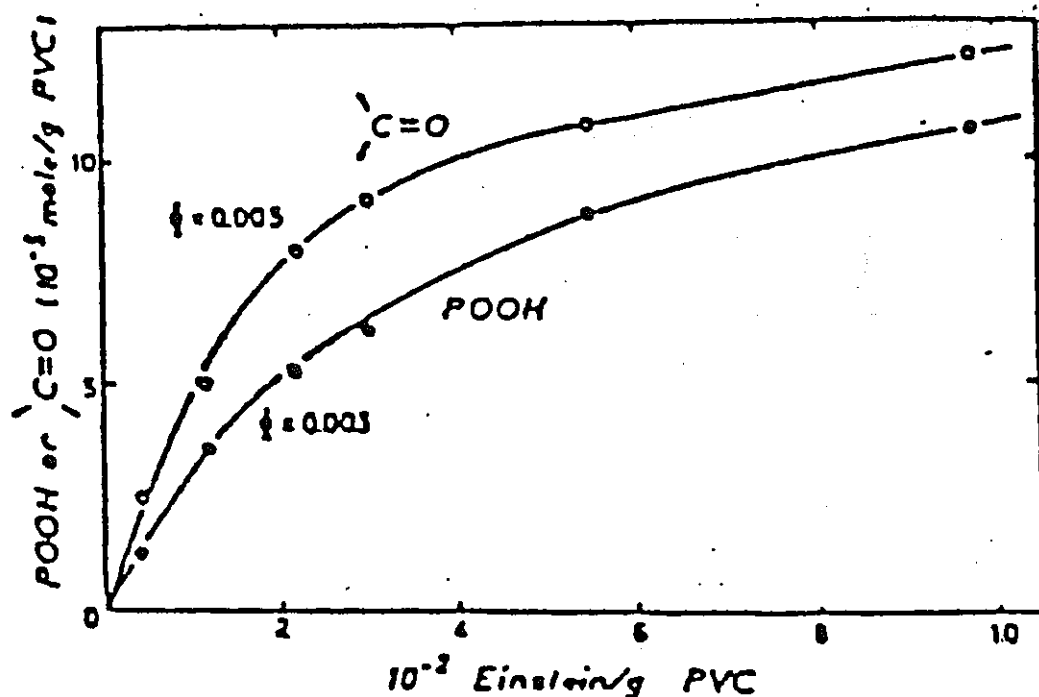


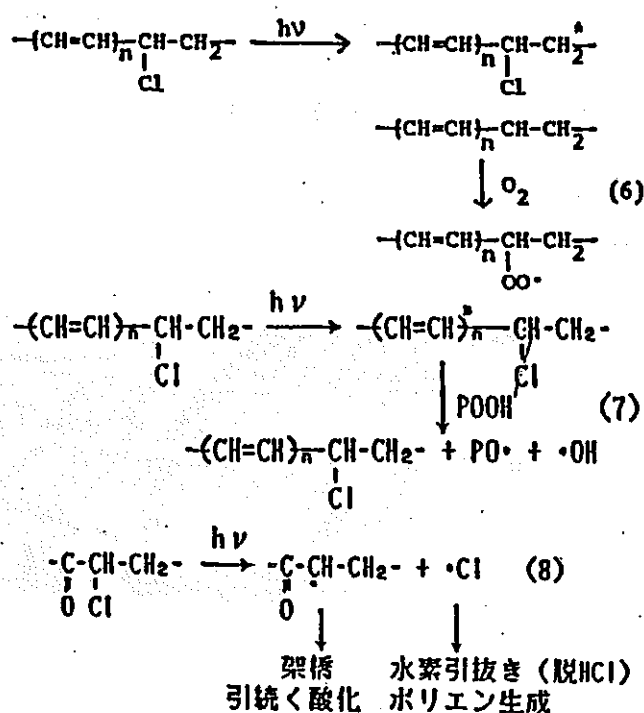
Fig.1 Conc. of C=O and POOH groups as a function of the No. of photons absorbed by PVC in the photo-oxidation of PVC films.

ともに混入する不純物、製造過程で生成する POOH 、芳香族ケトンその他光劣化の開始に重要な役割を果たしているものを挙げて考察を加えている。

3章で試料表面と内部の反応性と題する見出しで、光の透過・吸収・酸素の拡散などの問題に言及しているが、材質はポリオレフィン、ポリスチレンを取扱ったものである。

以上、著者自身の実験結果を含め、頭書の題名に関して、解説している。PVCを中心に要約したが、その劣化の具体的対策にはふれていない。

Fig 2



有機絶縁材料の屋外暴露試験

小山田 満他 (株式会社 東芝)

エポキシ樹脂等の有機絶縁材料も屋外に使用した場合は、屋内で使用した場合と比較して劣化が著しく寿命は短くなる。これは、太陽光・雨・風および塵埃等の化学的・物理的劣化によるものであり、これらの複合作用によって有機絶縁材料の諸特性が低下する。この変化も把握するため表1のエ

表1 エポキシ樹脂組成物

材料記号 組成	A	B	C	D	E	F	G
樹 脂	シクロ系エポキシ A				シクロ系エポキシ B	ビス系エポキシ	
硬 化 剤	H H P A					無水フタル酸	
硬化促進剤	金属錯塩系					無	
充てん材	無	水和アルミナ	水和アルミナ + シリカ	シリカ	シラン処理シリカ	シリカ	水和アルミナ

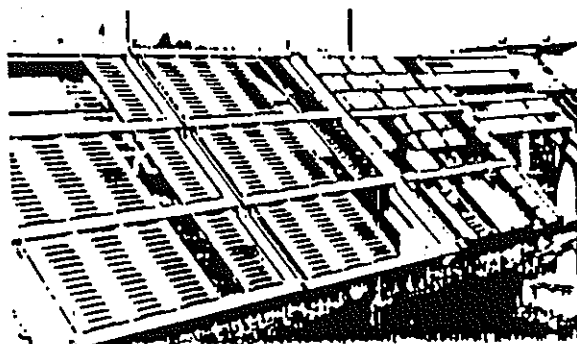


図1 屋外暴露状況

* 水和アルミナ + シリカ 量比 1:1

ホキシ樹脂組成物を図1(前頁)の暴露台に取付けて、6年間屋外に暴露した。暴露地点は海岸から4km、海拔53.6m。暴露面は南向きで水平に対し45度傾斜している。

測定項目は、1)表面粗さ 2)汚損表面抵抗 3)引張り強さ 4)厚さ変化 5)熱変形温度 6)表面状態の観察 である。以下この順に結果を説明する。

図7は、万能表面形状測定器による表面粗さの経年変化である。図13の6年目の表面粗さと充てん材の粒度分布や図15(次頁)の充てん材の拡大写真から、表面粗さの差は充てん材の粒径の差によるとしている。

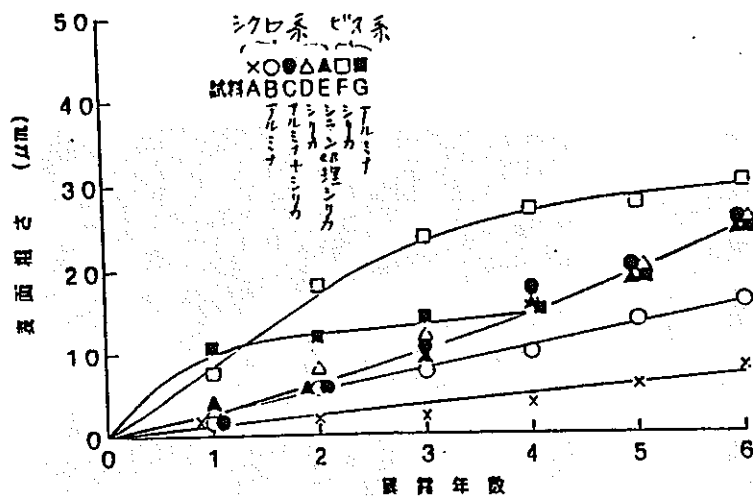


図7 暴露による表面粗さの変化

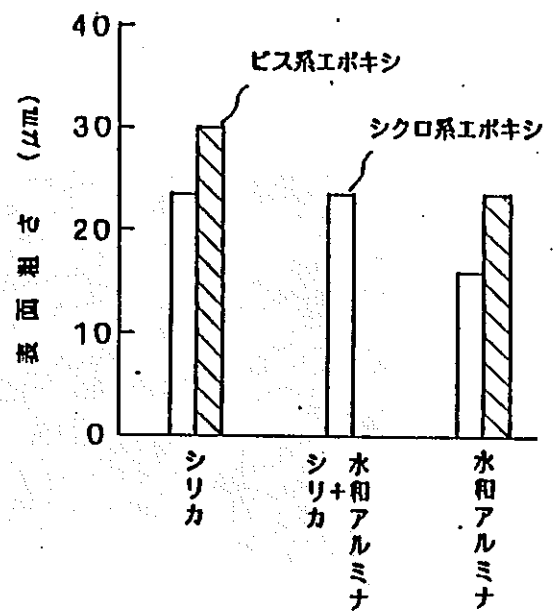


図13 充てん材の違いによる表面粗さ

汚損表面抵抗は、一定条件に調整した試料の傾斜面に汚損液をハケ塗りし、5秒後に測定する。結果は図8(次頁)のように初期無限大だったものが暴露1年目で20~30k Ω に低下した。これは暴露によって表面が荒れ、初期の撥水性が失われ急激な

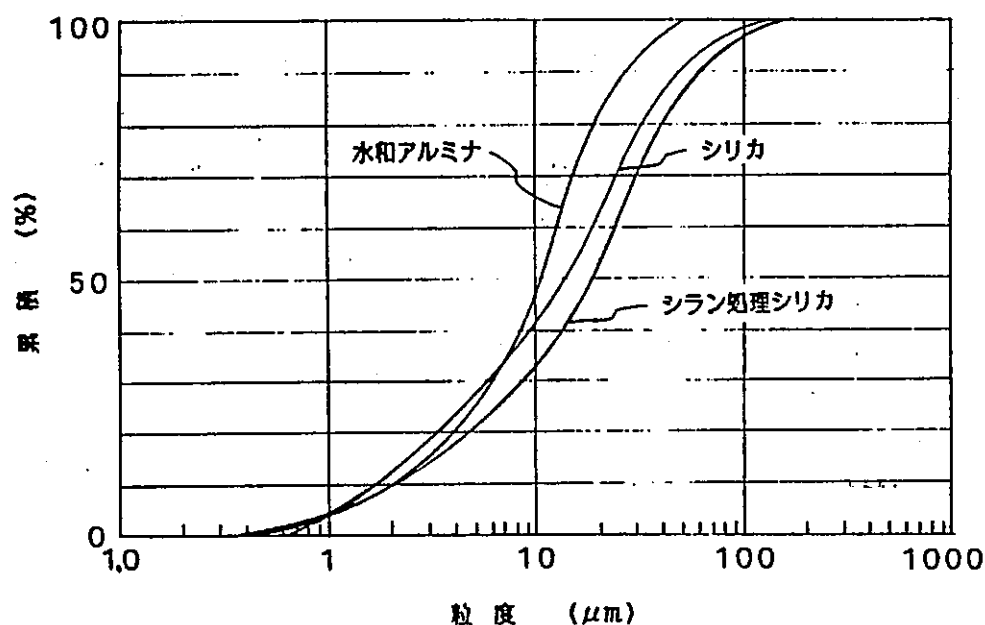
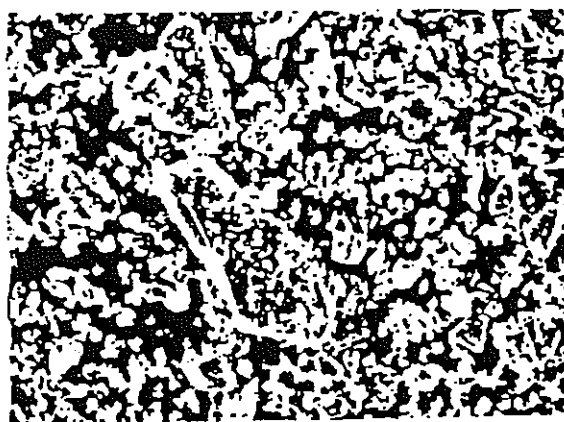
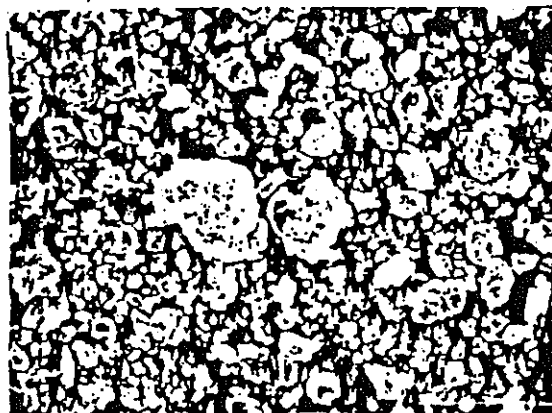


図14 各充填材の粒度分布



シリカ



水和アルミナ

図15 充填材の拡大写真(×200)

低下となったものとしている。しかしその後はほとんど変化がなく、試料間にも大きな差はない。

引張り強さはASTM D638に準じ、クロスヘッド"スピード"も $5\frac{mm}{min}$ にして測定する。この結果を図9に示す。充てん材の有無、充てん材の種類で低下の状況が異なり、特に充てん材の入っていない樹脂のみであると暴露により機械的強度は大きく低

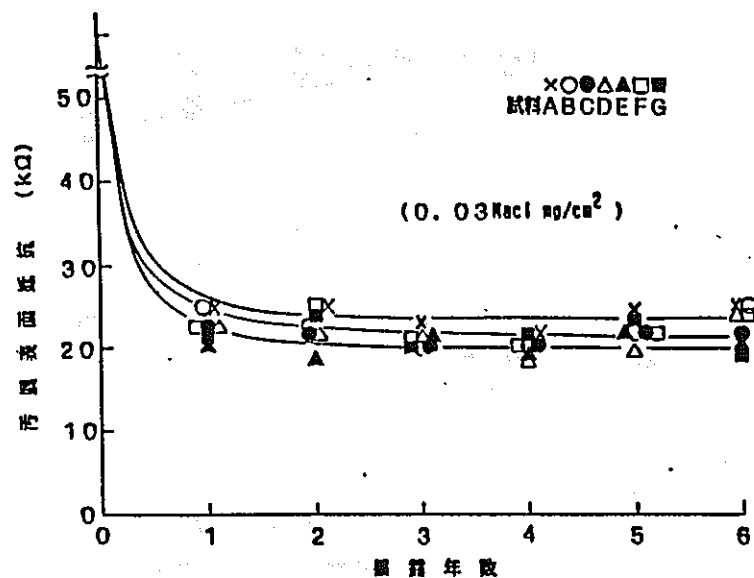


図8 暴露による汚損表面抵抗の変化

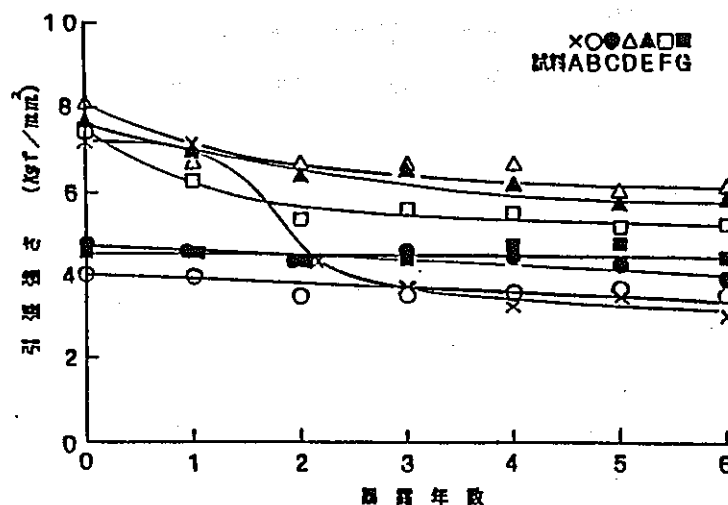


図9 暴露年数による引張強さの変化

下するが、充てん材を入れることで低下が抑制されている。

図10は厚さの変化で、シクロ系とビス系の違いや、シラン処理の効果が現われている。

図11に、熱変形温度の変化を示した。暴露による温度低下は、 α 以外はほとんど見られないとしている。

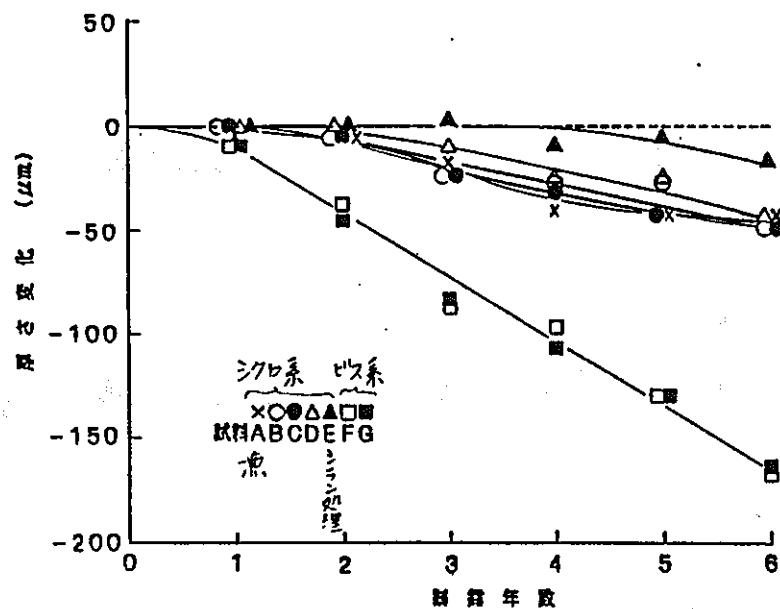


図10 暴露による厚さの変化

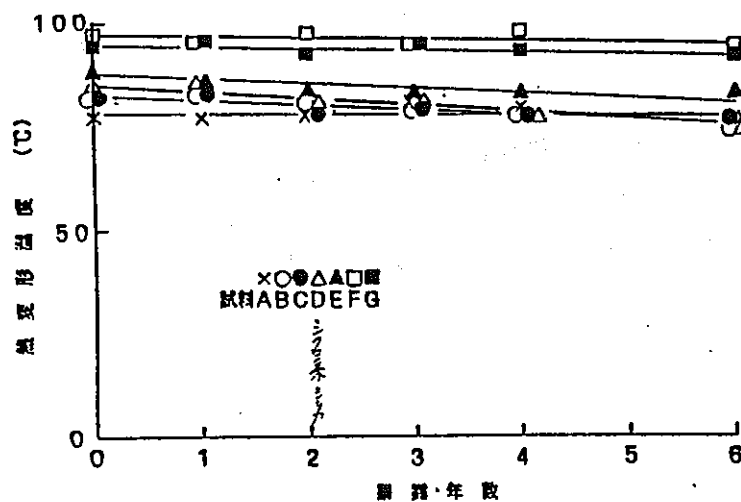
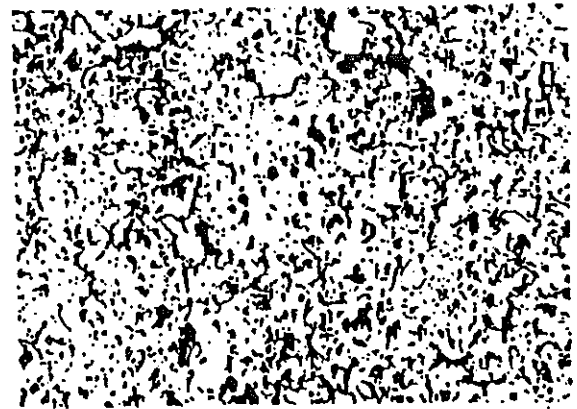


図11 暴露による熱変形温度の変化



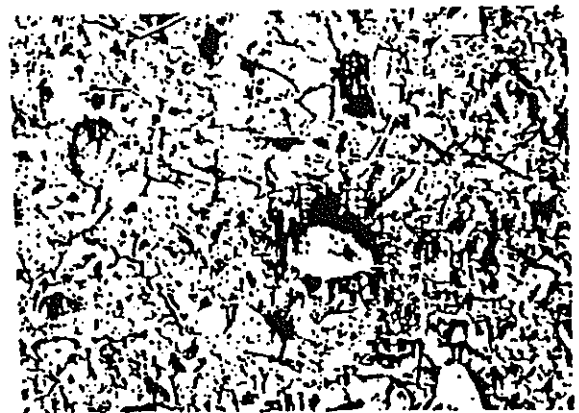
シクロ系 試料 A (無充填)



シクロ系 試料 B 水和アルミナ



シクロ系 試料 C 水和アルミナ
+ シリカ



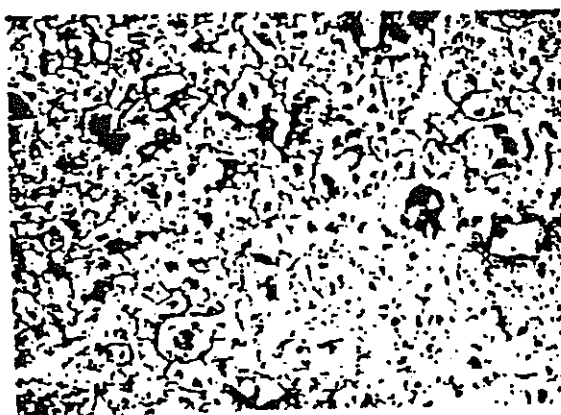
シクロ系 試料 D シリカ



シクロ系(B) 試料 E シラン処理シリカ



ビス系 試料 G 水和アルミナ



ビス系 試料 F シリカ

図12 各試料の暴露6年目の
表面状態 (×200)

図12(前頁)は、SEM(走査型電子顕微鏡)による試料暴露面の6年後の拡大写真である。無充てんのA試料にクラックが生じていること、水和アルミナの試料の充てん材脱落による穴が浅いことなどが認められ、充てん材がクラックの防止に役立っている、としている。

下の図16は、暴露6年後の試料D、E、Fの厚さと重量減少のヒストグラムである。Dはシクロ系にシリカを充てんした屋外用樹脂組成物、Eはその耐トラッキング性を改良したもの、Fは屋外用である。重量減少はこの報告書作成時、共同実験として、同等組成のものを屋外通電し、3200

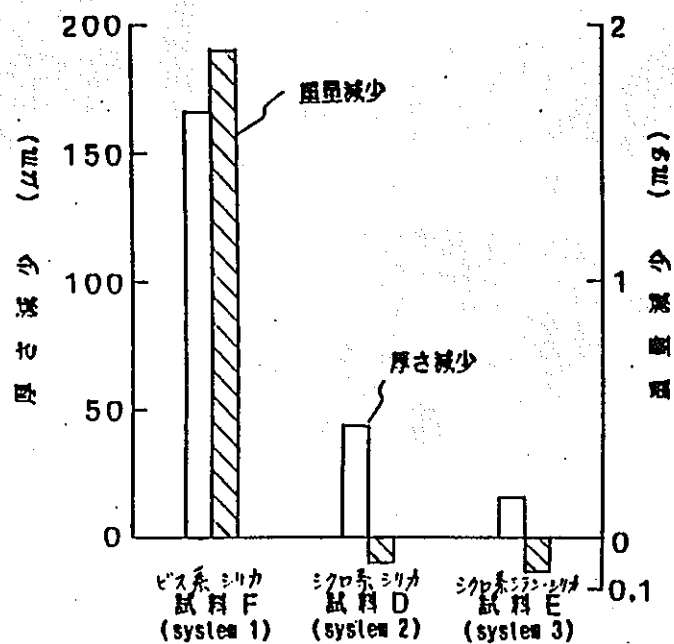


図16 組成の違いによる厚さ減少と重量減少

時間経過後のもので、シラン処理シリカを充てんしたシクロ系エポキシ樹脂組成物は、屋外に暴露しても厚さ減少が少なく、通電暴露による重量減少も少ない。

以上の結果を次のようにまとめている。

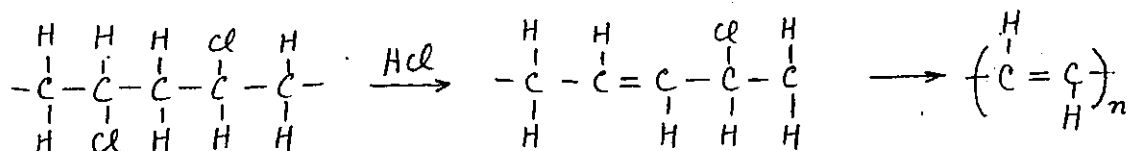
- 1) 屋外暴露による表面の荒れは、充てん材の粒径の大小に依存する。
- 2) 屋外暴露による厚さ減少にシラン処理シリカの効果が認められ、シラン処理シリカを用いると厚さ減少が少ない。
- 3) シリカと水和アルミナを等量混合した試料では、どちらかの充てん材の特性に依存して中間的特性を示さない。
- 4) FOV 特性に関係する汚損表面抵抗は、材料組成の違い・表面粗さの大小にかかわらず、表面が濡れるようになると差が認められない。
- 5) 屋外暴露による機械的強度は、無充てんの場合は時間と共に低下するが、充てん材を入れることにより抑制効果が見られる。
- 6) エポキシ樹脂の耐候性の優劣は、材料の厚さ変化や重量変化に顕著に認められる。
- 7) シクロ系エポキシ樹脂は、ビス系エポキシ樹脂に比べ耐候性が優れている。
- 8) シリカ充てん材のシラン処理は、エポキシ樹脂の耐候性を向上させる。

N-8 Polym Degradation Stab '88

ポリ塩化ビニルの劣化の研究へのレーザ Raman 分光法の適用 H. J. Bowley 他 (BP, Great Britain)

ポリ塩化ビニル(PVC)の物理的、機械的性質の劣化で最も重要なのは脱塩化水素で、この反応は、化学的、熱的、光化学的、γ-線照射によってもたらされることが明らかにされている。以下耐候性(ウェザリング)と可塑剤、熱安定剤、劣化におけるアミンについて研究結果も報告する。

紫外線(UV)や太陽光に暴されたPVCは、黄色から赤褐色に変色する。この着色は、脱塩化水素により、ポリマー主鎖に長い共役ホリエン結合が生成することによる。芳香族可塑剤がPVCの老脱塩化水素を促進すると云われ、可塑剤中に生成したフリーラジカルがPVCに移って、下の反応が起る。



PVCの脱塩化水素の程度を決めるのに、共鳴ラマン分光が使えることが知られている。上記共役ポリエンは、着色の原因で、UV/可視光も吸収するので、レーザーラマン分光の共鳴ラマン効果を利用出来る。劣化PVCで、共役ポリエンは拡大され、検出感度0.00001%が確認されている。これはウエザリングの初期の研究に使え、共役ポリエンの長さについても情報が得られる。

脱塩化水素反応も重要であるが、その結果起る共役二重結合間の架橋は、PVCの物性に大きな影響を与える。また、架橋反応で、架橋点で長いポリエンの分断が起り、そのため着色の度合は低下する。ラマン分光で、これについて知ることが出来る。

PVCの耐候試験に関する多数の実験で、可塑剤の種類と量、PVCの種類、耐光性試験でのサンプルの傾き、が変数として考えられている。レーザー

ーラマンによる可塑剤についての著者らの結果も、Table 1 に示した。オゾン吸収の大きいもの程、脱塩化水素が起り易いという仮定と一致して、PVCの脱塩化水素は、DOAが最小、BBPが最高である。BBPはまたラジカルも生成し易いことがESRから、わかっている。

可塑剤濃度も脱塩化水素反応に影響する。Table 2 に示したように、濃度増加とともに脱塩化水素も増える。

TABLE 1
Dehydrochlorination Levels for Samples of PVC Plasticised at the 60 phr Level and Naturally Weathered in Arizona, USA, for 12 Months

Plasticiser	Dehydrochlorination level (%)
DOA	0.005
DOP	0.016
BBP	>5

TABLE 2
Dehydrochlorination Levels for Samples of PVC Plasticised with DOP and Naturally Weathered for 12 Months

Plasticiser level (phr)	Location	Dehydrochlorination level (%)
20	South Wales	0.002
20	Arizona	0.011
20	Queensland	0.012
40	South Wales	0.003
40	Arizona	0.014
40	Queensland	0.016
60	South Wales	0.003
60	Arizona	0.016
60	Queensland	0.018
80	South Wales	0.004
80	Arizona	0.019
80	Queensland	0.025
100	South Wales	0.006
100	Arizona	0.024
100	Queensland	0.033

PVCの脱塩化水素が、可塑剤の紫外・可視光の吸収、フリーラジカルの生成、移行によるとの考えは、トリフェニルメタン(TPM)のようなラジカル捕捉剤が脱塩化水素を減少させる効果があると言う事実からも確かめられている。

芳香族系可塑剤のアルキル側鎖の分岐の影響をしらべた結果を、Table 3, 4に示す。直鎖の場合、親水性のC₆を別とすればほぼ一定であるが、分岐の方は、鎖長が長くなると、脱塩化水量も増す。紫外線照射前後の過酸化化物量を調べた結果もあわせて、可塑剤側鎖の分岐は、脱塩化水素量の増加となっている。

TABLE 3
Dehydrochlorination Levels for Samples of PVC Plasticised with Linear Dialkyl Phthalates at the 60 phr Level after Normal Weathering in Arizona, USA, for 12 Months

Plasticiser	Dehydrochlorination level (%)
C ₆	0.024
C ₇₋₉	0.013
C _{7,9,11}	0.012
C ₈₋₁₀	0.014
C ₉₋₁₁	0.012

TABLE 4
Dehydrochlorination Levels for Samples of PVC Plasticised With Branched Dialkyl Phthalates at the 60 phr Level and Naturally Weathered in Arizona, USA, for 12 Months

Plasticiser	Dehydrochlorination level (%)
C ₈	0.016
C ₉	0.055
C ₁₀	0.380
C ₁₃	0.510

ポリマーの種類に関する実験結果のTable 6からは、懸濁重合の方がレベルが低いことがわかる。ペーストポリマーは、スプレー乾燥で局部加熱を受け、そこから脱塩化水素が始まるためであろう。

屋外での耐候(特に耐光)試験では、サンプルは従来45°傾けて南向き(北半球)とする。Table 7に示した実験結果は、同じ配合の試料で、水平設置と比較したもので、45°よりも、水平

TABLE 6
Dehydrochlorination Levels for Paste and Suspension PVC Samples
Plasticised with DOP at the 60 phr Level

Polymer	Location	Dehydrochlorination level (%)
Suspension S125/14	South Wales	0.003
Suspension S125/14	Arizona	0.016
Suspension S125/14	Queensland	0.018
ICI Paste	South Wales	0.004
ICI Paste	Arizona	0.027
ICI Paste	Queensland	0.030
BP Paste	South Wales	0.004
BP Paste	Arizona	0.025
BP Paste	Queensland	0.028

TABLE 7
Dehydrochlorination Levels for PVC Plasticised with Various Plasticisers
Inclined at 0° and 45° to the Horizontal in Arizona, USA, for 12 Months

Plasticiser	Inclination	Dehydrochlorination level (%)
L911P	45	0.012
L911P	0	0.021
DOP	45	0.016
DOP	0	0.035
DTDP	45	0.516
DTDP	0	> 5
DOA	45	0.005
DOA	0	0.008

にした方が、脱塩化水素量が大きい。これは、 0° (水平)の方が短波長(292-350nm)の受光量が多いためと説明出来る。即ち耐光性試験の最も苛酷な条件は、試料の水平設置ということになる。

ラマン分光法は、PVCの熱安定剤に関する研究でも使われる。PVCは 80°C 以上の加熱で着色するが、加工前熱安定剤を加えておくと、着色は抑えられる。熱安定剤のこの働きは明らかでないの
で、バリウムとカドミウムのステアリン酸塩を用いて理解を広げようとした。ステアリン酸カドミウム(CdSt)は、短期熱安定性に効果があるが、長期間では突然変色が起こる。ステアリン酸バリウム(BaSt)は長期熱安定性は良好だが、短期ではCdStに及ばない。しかしこの両者を混合すると共働作用で短期・長期何れにも効果を表わす。また、BaStの存在で既に着色したポリマーにCdStを加えて加熱すると着色が改善されることが知られている。これはホリエン結合の減少によるものではなく、補色効果ではないかとされている。

PVCサンプルを160°Cに種々の時間加熱して、Fig. 2の試料11ヶを作り、レーザーラマンで脱塩化水素が起っていることを確認する。着色の程度も光学密度(吸光度)で測定し、結果をTable 8に示した。

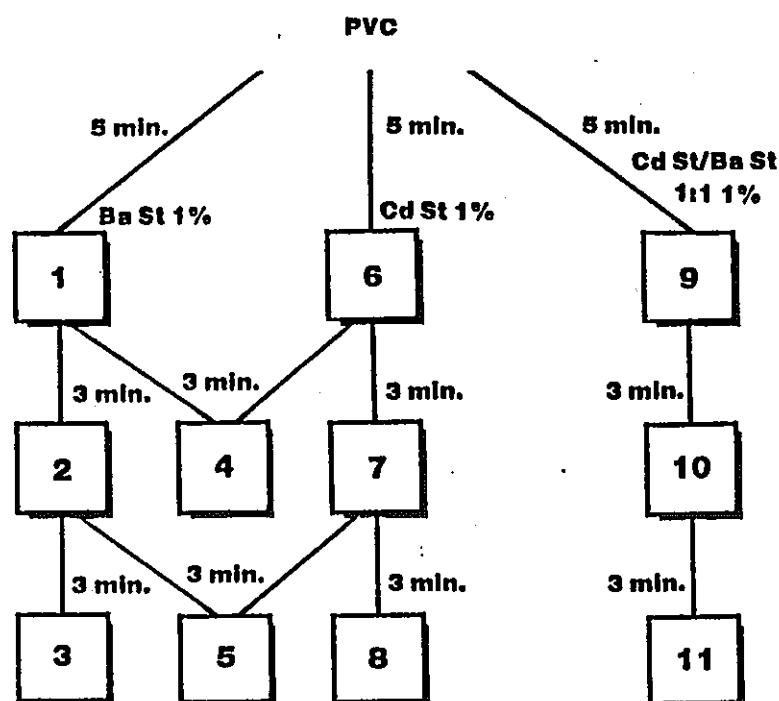


Fig. 2. Thermal treatment of PVC samples in the presence of barium and cadmium stearates (see Table 8).

TABLE 8
Values of Optical Density and Dehydrochlorination Levels for Thermally Degraded PVC Samples

Sample number	Optical density 500 nm	Dehydrochlorination level (%)
1	0.521	0.05
2	0.599	0.06
3	0.675	0.07
4	0.068	0.06
5	0.082	0.07
6	0.031	0.02
7	0.039	0.02
8	0.045	0.025
9	0.048	0.035
10	0.053	0.04
11	0.060	0.045

この結果は、安定剤の混合によって、脱塩化水素量は殆ど変らないが、ポリエン鎖長の分布状態が著しく変化する。(長鎖ポリエンが減少して着色が目立って改善される、ことを意味している。)

PVCは燃え難いので、ポリウレタンのような燃え易いポリマーをカバーするのに使われることがあるが、それらの接触部で変形や、硬化などが生じる。これは可塑剤がなくなっただけであるが、レーザーラマンによれば、PVCも劣化している。塩基、特に強塩基がPVCを脱塩化水素することは周知で、その後当然架橋反応が起るから、上記の現象に至ると考えられる。

トリエチレンジアミンのようなアミン類は、ポリウレタンフォームの合成触媒で、最終製品にも少量残存している。これらアミン類が、PVCの脱塩化水素にどの程度影響するかも確認するため実験を行い、Table 9(次頁)の結果を得た。この結果は、PVCの脱塩化水素反応は加速さ

れ、遂に架橋に至ることを示している。

このようにレーザーラマン分光は、PVCの劣化を調べるのに極めて敏感な装置であり、さらにこの劣化の開始が光化学的なものか、熱的なものか、あるいは化学的なものかを調べたり、その反応機構や、影響要因を明らかにすることも出来る。

TABLE 9
Dehydrochlorination Levels of PVC Milled with Various Additives After
72 h at 80°C

<i>Additive</i>	<i>Dehydrochlorination level</i> (%)
No additive	0.000 15
Triethylene diamine	0.53 ^a
DABCO 33-LV	0.28 ^a
Catalyst A1	0.66 ^a
Catalyst A4	0.40 ^a
Triethylamine	0.26 ^a
Dimethylaminoethanol	0.11 ^a
Ammonia	0.005

^a Evidence for cross-linking.

重合過程で変性したPVCからなる配合物の耐候性

T. Gancheva 他 (Electrochemical and Mechanical
Institute, Sofia Bulgaria)

PVCコンパウンドの耐候性は、光分解、光酸化そして脱塩化水素を伴う多くの要因が関与した反応であると考えられている。特に光酸化に関しては、極めて複雑で、その機構の説明は不十分である。

この実験は、重合過程で少量の可塑剤によって変性したPVCを、未変性のPVCと共に屋外露光して、性質の変化を評価しようとしたものである。

試料として3種の懸濁重合PVCコンパウンドを使用した。1つはK値68の標準品で、未変性コンパウンドAとする。他の2つは0.25%の^{注1)}DOP可塑剤で変性したコンパウンドBと、0.25%の^{注1)}DOP-DOA 1:1の可塑剤混合物で変性したコンパウンドCである。

注1) DOP: ジオキシルフタレート, DOA: ジオキシルアジレート

安定剤として塩基性ステアリン酸鉛を用いた。

試料は透明ポリス板から切り取り、衝撃強度、表面状態、色相変化を、DIN, BDS 規格で測定する。

UV-VIS, IR, MIR スペクトルは Perkin-Elmer 330 あるいは Specond-IR-71 を用いている。ラマンスペクトルは、Microdil-28 により、514.5 nm のアルゴンレーザービームを使用する。粘度は Ubbelohde の粘度計で 25°C で測定し、平均分子量も $\eta = 2.76 \times 10^{-4} \times M_v^{0.725}$ の式で求める。

耐候性は 1985 年の 5 月から翌年の 5 月迄の間、BDS 規格により実施した。ヨーロッパの平均的气候で実施した。

重合中に導入した少量の可塑剤は、一様でない変化も生成物に与えることが知られている。(Fig. 1)

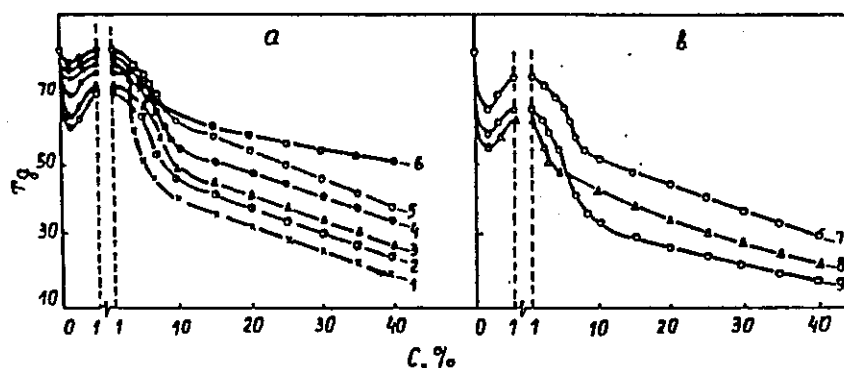


Fig. 1. PVC glass transition temperature variation without stabilizers depending on the plasticizers' concentration: a) Plot 1 - DOA, Plot 2 - dibutylphthalate (DBP), Plot 3 - butylbenzylphthalate (BBP), Plot 4 - DOP, Plot 5 - Meramol (M), Plot 6 - chlorinated paraffin-S-45 (CP-S-45); b) Plot 7 - DOA-DOP, Plot 8 - DOA-DOP-DBP, Plot 9 - DOA-DOP-DBP, BBP, M, CP-S-45.

この実験では、ある程度まとまった量を用いて実験を行っている。

Table 1から衝撃強度、表面平滑性に、かなりの増加(向上)が見られる。これは、重合時に添加した可塑剤がポリマーの球状粒子間にゆきわたり、非充填部が減り、応力緩和が加速され、その結果耐衝撃性が増加したものであろう。なお、上のデータは、耐候性試験以前のものである。

UV-VIS スペクトルからは、ポリエチレン領域について

TAB. 1 PARAMETERS OF PVC COMPOUNDS BASED ON VARIOUS PVC TYPES.

Compound	Para-meter	Sharpy notched impact resist. (N/m)	Surface smooth Ra (μm) <u>Longit. transv.</u>	Tensile impact resistance (N/cm) <u>Longitudinal Transversal</u>
Industrial compound for pipes on the basis of PVC-S-68		42,5		
Industrial compound for pipes on the basis of PVC-1		65,0		
Industrial compound for pipes on the basis of PVC-2		78		
Industrial compound for soft electric isolating foil on the basis of PVC-S-68			0,44	
Industrial compound for soft electric isolating foil on PVC-1 basis			0,19	
Hard foil on PVC-S-68 basis			0,31/0,29	5564/4970
Hard foil on PVC-1 basis			0,21/0,25	5663/5882
Hard foil on PVC-2 basis			0,14/0,16	5750/5805

の情報が得られる。

Fig. 2, 3 に A, B, C の吸収スペクトルの8ヶ月間の変化を、

Fig. 4 には紫外部4波長(275, 300, 320, 350 nm)について

耐光性試験による吸光度変化の状況を示した。これ

らからホリエン鎖の生成、安定剤の分解、放出される

HClとPVC間での錯体の形成などがわかった。

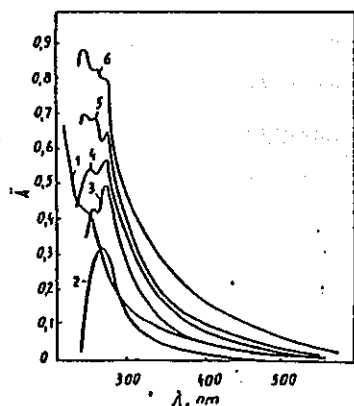


Fig. 2. UV-VIS spectra of Comp. A solution in THF after various periods of weathering: Plot 1 - unweathered Comp. A; Plot 2 - 1 month weathered Comp. A; Plot 3 - 2 months weathered Comp. A; Plot 4 - 5 months weathered Comp. A; Plot 5 - 6 months weathered Comp. A; Plot 6 - 8 months weathered Comp. A.

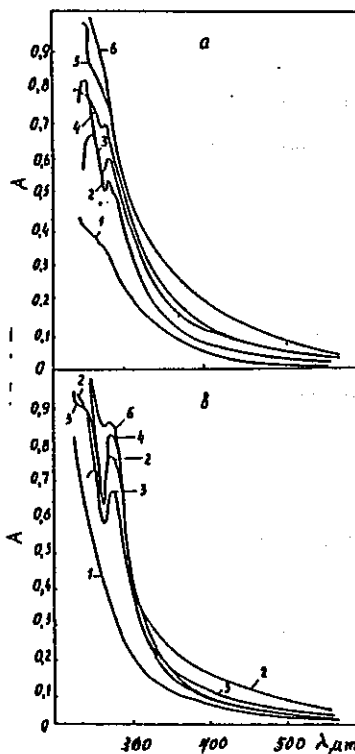


Fig. 3. UV-VIS spectra of Comp. B (a) and Comp. C (b) solution in THF after various periods of time natural aging. Plot 1 - unaged compound; Plot 2 - 1 month aged compound; Plot 3 - 2 months aged compound; Plot 4 - 5 months aged compound; Plot 5 - 6 months aged compound; Plot 6 - 8 months aged compound.

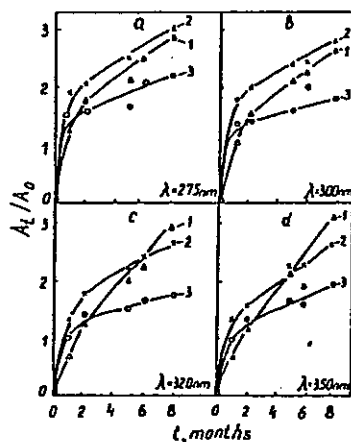


Fig. 4. Relative UV-absorption variation after various periods of weathering time at: a) 275 nm, b) 300 nm, c) 320 nm, d) 350 nm for Comp. A (1), Comp. B (2) and Comp. C (3).

Table 2 は 老化による光透過の変化で、未変性の方が変化が大きい。

共役二重結合の分析に レーザラマンが非常に敏感だと云われ、波数 1511 と 640 cm^{-1} の強度比を定量化の手段とした。ピーク面積を S として、結果を Table 3 に示した。

TAB. 2 LIGHT TRANSMISSION COEFFICIENT $K \frac{a_t}{a_0}$ VARIATION AT PVC COMPOUNDS AGEING.

Ageing time months	Comp. A		Comp. B		Comp. C	
	K_{400}	K_{714}	K_{400}	K_{714}	K_{400}	K_{714}
1	0,71	0,92	0,39	0,81	0,73	0,92
2	0,42	0,78	0,25	0,79	0,28	0,77
5	0,06	0,53	0,07	0,57	0,21	0,78
6	0,04	0,44	0,06	0,54	0,21	0,72
8	0,03	0,36	0,04	0,49	0,18	0,72
10	0,0	0,27	0,03	0,48	0,16	0,59

TAB. 3 $R = \frac{S_{1511}}{S_{640}}$ VALUES FOR COMP.A, COMP.B and COMP.C EVALUATED FOR IRRADIATED AND NONIRRADIATED SURFACES.

Type of material	R_{1430}		R_{1511}	
	irradiated/nonirradiated		irradiated/nonirrad.	
Comp. A	0,44		0,34	
Comp.A - 1 month	1,81	0,97	2,41	1,06
Comp.A - 2 months	-	-	4,15	1,67
Comp.A - 4 months	-	-	-	3,70
Comp.B	0,64		0,39	
Comp.B - 1 month	1,95	0,57	2,85	0,74
Comp.B - 2 months	-	-	3,75	3,18
Comp.B - 4 months	-	-	-	2,27
Comp.C	0,47		0,41	
Comp.C - 1 month	0,77	0,90	1,03	0,99
Comp.C - 2 months	-	-	3,15	1,55
Comp.C - 4 months	-	-	-	4,02

Fig. 5はコンパウンドCのラマンスペクトルに関するデータである。

IRスペクトルの結果を Fig. 6、Fig. 7として示した。前者でCO基、OH基、C=C結合の吸収が、類似の形で変化するが、大きさはB、Cの方が小さい。後者からはCO基が、Aの場合照射面で2ヶ月後、B、Cでは非照射面で2~4ヶ月後に生成すること、及びB、Cの変化が



Fig. 5. Raman spectra in the areas $1550-1350\text{ cm}^{-1}$ and $750-550\text{ cm}^{-1}$ for Comp.C: a) before ageing and after one-month ageing, b) of the irradiated surface and c) of the nonirradiated surface.

Fig. 6. Sorption variation at: a) 1730 cm^{-1} , b) 3400 cm^{-1} , c) 1540 cm^{-1} depending on the weathering duration. Plot 1 - Comp.A, Plot 2 - Comp.B and Plot 3 - Comp.C.

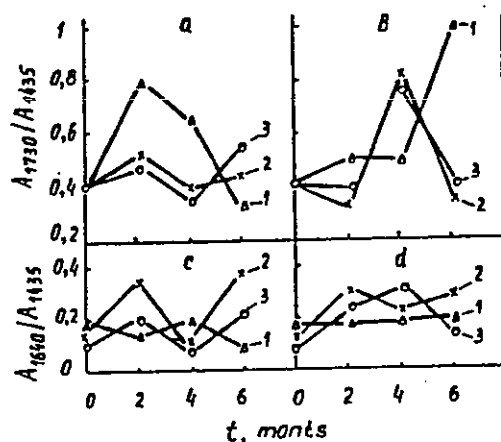
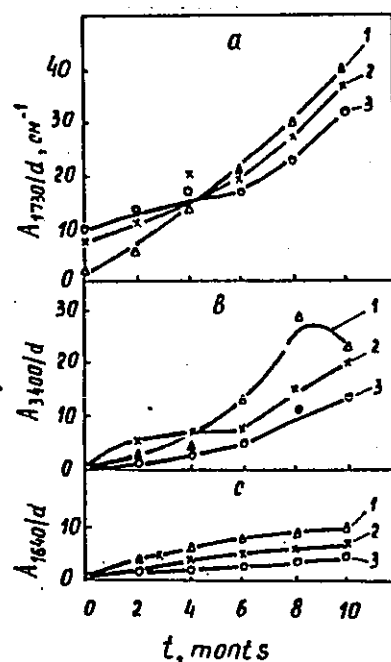


Fig. 7. Relative sorption variation of the CO-groups (a,b) and C=C bonds (c,d) evaluated by means of multiple internal reflection spectroscopy (MIR-IR-spectroscopy) on the (a-c) irradiated and (b,d) nonirradiated surface; Plot 1 - Comp.A, Plot 2 - Comp.B and Plot 3 - Comp.C.



非常に似ていることは、構造の変化によることな"と知ることが出来る。

C=C 結合については、Aでは殆ど" 変化せず B、Cが" 周期的変化を示しており、二重結合がAでは主として内部に生成し、B、Cではそれが抑えられていることと結び付けられる。

耐候性試験による色相の変化も Fig. 8として示した。10ヶ月後のデータは B、Cの方がAよりも色の変化が小さい。

粘度測定の結果も Table 3 に示す。(次頁) A、B、C 何れの場合も、コンパウンド化により、固有粘度 η (極限粘度) は一旦上昇するが、耐候性試験の経過に伴ってAでは2ヶ月以降、ゆるやかに低下し、ポリマーの分解が進んでゆくことを示している。Bはほぼ一定値を保ち、Cは1ヶ月以降の低下が最も少ない。 η の増加は主鎖の分岐によるものと考えられる。

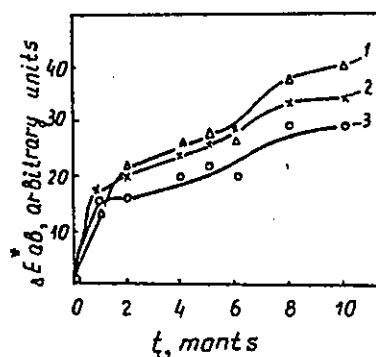


Fig. 8. Total colour variation ΔE_{ab}^* depending on weathering duration: Plot 1 - Comp. A, Plot 2 - Comp. B and Plot 3 - Comp. C.

今までのことをまとめると次のようになる。

重合時少量の可塑剤で変性したPVCコンパウンド2種と、未変性コンパウンドとについて比較した。分子スペクトルにより試料の内部と表面とでの劣化過程の反応機構を推定した。

ウエザリングによる色相の変化と、UV吸収、IR吸収の変化とも関連づけた。

ラマンスペクトルから推定される $n=13$ の鎖を持つ単位二重

TAB. 3 CHARACTERISTIC VISCOSITY η AND $\bar{M}_v$ VALUES FOR ALL PVC TYPES AT WEATHERING.

Type material	η	$\bar{M}_v$
1	2	3
PVC A(powder) K=68	0,097	38274,0
Comp.A (from samples)	0,101	40467,9
Comp.A - 1 month aged	0,0935	36382,3
Comp.A - 2 months aged	0,096	37730,9
Comp.A - 5 months aged	0,0885	33726,3
Comp.A - 6 months aged	0,0845	31641,9
PVC (powder)-B K=67	0,0834	31075,2
Comp.B-(from samples)	0,0895	34253,1
Comp.B - 1 month aged	0,0858	32367,3
Comp.B - 2months aged	0,0886	33778,9
Comp.B - 5 months aged	0,0870	32940,4
Comp.B - 6 months aged	0,0852	32004,1
PVC (powder)C ^o K=70	0,094	36650,9
Comp.C (from samples)	0,102	41021,6
Comp.C - 1 month aged	0,093	36114,2
Comp.C - 2 months aged	0,097	38274,0
Comp.C - 5 months aged	0,1015	40744,5
Comp.C - 6 months aged	0,1005	40191,8

結合の量は、最初の2ヶ月間照射面でも、非照射面でも増加する。

粘度測定による平均分子量 $\overline{M}_v$ は、耐候性試験で、未変性コンパウンドの場合が最大の減少を示した。

この変性によって、シャルピーノッチ付衝撃値の増加、平面平滑性の向上、ウェザリング10ヶ月での変色抵抗性の増加も確認した。

3. 低レベル放射性生廃棄物管理における固化体
の微生物分解率に関する情報

低レベル廃液固化体の生物分解試験

P. L. Piciulo 他 (Brookhaven 国立研究所)

NRCの“Technical Position on Waste Form”(TP)「廃棄物固化体に関する技術的見解」は、廃棄物が生物分解に対して抵抗性を有するものでなければ”ならないことを規定している。

以降に述べる結果は、試験した特定の低レベル廃棄物固化体が、生物分解抵抗性を持つかどうかを明らかにするためのものではなくて、TPに記された試験法がその試験法として適切かどうかを決めることが目的である。

模擬試料として、硼酸と硫酸ソーダの蒸発缶釜残、混床イオン交換樹脂、粉化したイオン交換樹脂を選び、これらをセメント、アスファルト、ビニルエステル-スチレン(VES)で固めて試験に供した。この試料は、発電所からの廃棄物の代表としてとりあげたのではないが、固化剤と模擬廃棄物との組合せも、TPの試験法評価の基礎試料としたい。

試料の大きさは圧縮試験の都合で、直径5cm、高さ10cmの直円筒形で、これを以下1×2と呼ぶ。この試料の上・下各1ヶ、中間から2ヶ、合計4ヶの6mm厚さの薄片を切り出して「薄片試料」とする。この調整は160mlのテーパー付試料瓶を用い、作製試料の寸法は正確に測る。上記試料とは別に、実験に用いた各成分について、夫々単独に微生物分解試験を行い、その結果を本試験の結果から結論を導く参考とする。

固化体は実験前すべて殺菌する。殺菌剤としてVESとアスファルトには昇汞(HgCl_2)溶液を、セメントにはエチレンオキサイドを用いる。

カビの接種はASTM21、バクテリアはASTM22によった。

カビやバクテリアが成長した試料については有機溶媒で洗浄後再試験を行っている。洗浄はエタノールとメタノールを用いた。

Table 2.1 は ASTM 記載のカビ成長判断基準である。生物分解

Table 2.1

Rating of Fungal Growth(1)

Observed Growth on Specimens	Rating
None	0
Traces of growth (less than 10%)	1
Light growth (10 to 30%)	2
Medium growth (30 to 60%)	3
Heavy growth (60% to complete coverage)	4

後の 1x2 試料で、ASTM C39-72 による圧縮強度試験を行っている。

アスファルト固化体のカビに対する試験結果も、Table 3.1 に示す。硼酸以外では全部にカビを生ずる。硼酸塩は、殺カビ剤として役に立ちそうである。

Table 3.2 は VES 固化体の結果である。カビが生じたのは、硫酸ソーダ/VES の固化体と薄片だけで、それも洗浄後はカビが成長しない。

セメントではカビが生じたものは、1つもない。

Table 3.1

Results of ASTM G21 Test for Determining the Resistance of Asphalt Solidified Wastes to Fungi^{a, b}

Waste Stream	1 x 2 Form ^c	Wafer
<u>Boric Acid</u>		
Initial Test	0 0 0	0
<u>Sodium Sulfate</u>		
Initial Test	1 1 1	1
Retest	0 1 1	NA
<u>Bead Resin</u>		
Initial Test	4 3 4	2
Retest	1 1 2	NA
<u>Powdered Resin</u>		
Initial Test	1 2 2	1
Retest	0 0 1	NA

^aNA means not applicable.

^bNumbers indicate observed growth on specimen. See Section 2.3.

^cOne entry is given for each of the replicate 1 x 2 specimens tested.

Table 3.2

Results of ASTM G21 Test for Determining the Resistance of VES Solidified Wastes to Fungi^{a, b}

Waste Stream	1 x 2 Form ^c	Wafer
<u>Boric Acid</u>		
Initial Test	0 0 0	0
<u>Sodium Sulfate</u>		
Initial Test	2 1 2	2
Retest	0 0 0	NA
<u>Bead Resin</u>		
Initial Test	0 0 0	0
<u>Powdered Resin</u>		
Initial Test	0 0 0	0

^aNA means not applicable.

^bNumbers indicate observed growth on specimen. See Section 2.3.

^cOne entry is given for each of the replicate 1 x 2 specimens tested.

バクテリアに対する結果として、アスファルトの場合を Table 3.4 に示した。1×2では洗浄後でもバクテリアは成長するが、薄片では硫酸ソーダだけに成長が見られる。

Table 3.5 はバクテリアの VES 固化体に対する表である。若干説明出来ない点があるが、固化体表面でのバクテリア成長は可能であり、内部では表面と違っているとの結果になる。セメントでは、バクテリアの成長したものはない。

生物分解が固化体の圧縮強度に影響を及ぼすかどうかを調べるため、アスファルト (Table 3.7)、VES (Table 3.8)、

Table 3.4

Results of ASTM G22 Test for Determining the Resistance of Asphalt Solidified Wastes to Bacteria^a

Waste Stream	1 x 2 Form ^b	Wafer
<u>Boric Acid</u>		
Initial Test	+++	-
Retest	+++	NA
<u>Sodium Sulfate</u>		
Initial Test	+++	+
Retest	+++	NA
<u>Bead Resin</u>		
Initial Test	+++	-
Retest	+++	NA
<u>Powdered Resin</u>		
Initial Test	+++	-
Retest	+++	NA

^aNA means not applicable, + indicates that material supports growth; while, - indicates no growth.

^bOne entry is given for each of the replicate specimens tested.

Table 3.5

Results of ASTM G22 Test for Determining the Resistance of VES Solidified Wastes to Bacteria^a

Waste Stream	1 x 2 Form ^b	Wafer
<u>Boric Acid</u>		
Initial Test	- + +	-
Retest	NA + +	NA
<u>Sodium Sulfate</u>		
Initial Test	+++	+
Retest	+++	NA
<u>Bead Resin</u>		
Initial Test	+++	-
Retest	+++	NA
<u>Powdered Resin</u>		
Initial Test	- - +	-
Retest	NA +	NA

^aNA means not applicable, + indicates that material supports growth; while, - indicates no growth.

^bOne entry is given for each of the replicate specimens tested.

セメントについて 固化体の圧縮試験を行った。標準試料は、カビ・バクテリアも接種培養していない以外は、テストしたものと同じ処理をしてある。

アスファルト、VES、セメント それぞれについて データやバラツキなどの相違が見られるが、いずれの場合も、影響はないと結論している。

さて始めに帰って、TPがすすめる標準試験法は ASTM21 と ASTM22 である。敏感な試験法で、固化体の表面と薄片とで 分解性が異なることを示した。しかし上の2つの試験法では、生物分解の速度を定量化することが出来ない。これらの試験で十分な抵抗性が示されない場合には、固化体の長期間

Table 3.7

Results of Compression Testing Asphalt Solidified Wastes^a

Waste Stream	Load at 10% Deformation (MPa)	
	ASTM G21	ASTM G22
<u>Boric Acid</u>		
Test	0.61 ± 0.04	0.56 ± 0.05
Control	0.59 ± 0.04	0.54 ± 0.06
<u>Sodium Sulfate</u>		
Test	0.47 ± 0.02	0.46 ± 0.07
Control	0.44 ± 0.02	0.44 ± 0.04
<u>Bead Resin</u>		
Test	0.58 ± 0.02	0.60 ± 0.02
Control	0.59 ± 0.02	0.60 ± 0.01
<u>Powdered Resin</u>		
Test	0.77 ± 0.02	0.88 ± 0.02
Control	0.753 ± 0.002	0.88 ± 0.03

^aAverage and standard deviation of replicate samples are given.

Table 3.8

Results of Compression Testing Vinyl Ester-Styrene Solidified Wastes^a

Waste Stream	Load at 10% Deformation (MPa)	
	ASTM G21	ASTM G22
<u>Boric Acid</u>		
Test	11.4 ± 0.3	11.3 ± 0.4
Control	11.0 ± 0.1	11.0 ± 0.5
<u>Sodium Sulfate</u>		
Test	11 ± 1	12 ± 1
Control	10.2 ± 0.4	11.5 ± 0.5
<u>Bead Resin</u>		
Test	16.0 ± 0.1	16.5 ^b
Control	15.9 ± 0.4	16.4 ^b
<u>Powdered Resin</u>		
Test	13.6 ± 0.6	13.5 ± 0.3
Control	13.6 ± 0.4	13.4 ± 0.3

^aAverages and standard deviations of replicate samples are given.

^bOnly two samples were tested. The value given is the average of the results.

での劣化状況を見積るため 分解速度等動力学的実験を
行い、埋設地の条件下の分解状況を定量的に把握する必要
があるという課題が残っている。

ビチューメンの生物分解試験

R. E. Barletta 他 (Brookhaven 国立研究所)

概要

中低レベル廃棄物ビチューメン固化体の長期安定性を予測するため、ブローンビチューメンについて、土壌、水分、試料表面積、微生物の種類の影響を調べた。

微生物の代謝によって発生する CO_2 の測定から、土壌中の分解速度は、平均 $5.5 \times 10^{-4} \text{ cm/年}$ となる。これは蒸留ビチューメンについての他の測定者の結果に近いものである。

緒言

中低レベル廃棄物固化材として提案されているビチューメンは、炭化水素であるから、他の例えばセメントに比べ、微生物により分解され易い。ビチューメンとタールの微生物分解についての従来レポートから定性的に

1. 微生物の作用は好気性条件で最も起り易い。
2. 分解は通常の水により種々の条件下で起る。
3. ビチューメンも分解する細菌・菌類の種類は数多い。
4. ビチューメン成分によって分解速度は異なるようである。

5. ビチューメンは分解して結局気体(H_2 , CH_4 , CO_2 及 $6H_2S$)と有機液体になる。

6. 放射性核種の放出に関し、ビチューメン固化体を微生物が侵すための影響は殆どない。

と云ったことがわかっている。

規定によれば、廃棄物は少なくとも300年間安定性を保たなければならぬ。

安定性とは、微生物の侵食も含め、処分地での廃棄物が受ける種々の圧力に対する抵抗性を意味している。試験方法と安定性についての客認基準は「Technical Position on Waste Form」(T.P)として記述されている。このTPによると、ASTM 21とASTM 22による2つの培養基試験が勧告されていて、この試験で何らかの感受性が観察された場合、さらに分解速度を求める試験をするのがよいとされる。それには、BarthaとPramerが開発した少量の試験片を用いる CO_2 の発生速度測定による。

このBartha-Pramer試験を改良し、土壌の種類、水分、温度及び試料の大きさが、試験結果に及ぼす影響を調べる。

ため NRC が スポンサー となって 一連の 実験 が 行れた。

この結果は、Bowerman らによって発表されている。しかし、これも上述の パラメーターの影響については定性的な範囲を出ていない。このデータを分析して ブローンビチューメンの分解速度を定め、併せて各組毎の実験条件 それぞれについて、その不明確さと評価した。その結果、ビチューメンの分解速度に影響を与える幾つかの要因についての一般的な記述と、さらにこの分野での追加の研究の方向を示すことが出来た。

実験

Bowerman らによる 実験方法とデータをここに要約する。

実験条件を Table I として示す。各実験のサンプル量は約

Table 1. Experimental conditions for degradation experiments. Samples consisted of 4 nominal 1-cm x 1-cm-sized cylinders except where noted.

Expt. No.	Medium	Microbe	Surface Area (cm ²)	Pre-test Moisture (Weight Percent)	Length of Test (days)
1	Barnwell soil	gen. soil	30 $\pm$ 3	2.6 $\pm$ -	177
2	Upton soil	gen. soil	30 $\pm$ 3	5.1 $\pm$ 2.6	197
3	Upton soil	Pseudomonas	30 $\pm$ 3	5.1 $\pm$ 2.6	35
4	Richland soil	gen. soil	30 $\pm$ 3	5.2 $\pm$ 0.3	197
5	Barnwell soil	gen. soil	30 $\pm$ 3	5.6 $\pm$ 0.2	196
6	Barnwell soil	gen. soil	30 $\pm$ 3	18.3 $\pm$ 0.4	181
7	Barnwell soil	gen. soil	20 $\pm$ 2 ^a	5.6 $\pm$ 0.2	192
8	Barnwell soil	gen. soil	134 $\pm$ 13 ^b	5.6 $\pm$ 0.2	206
9	agar	Pseudomonas	30 $\pm$ 3	- $\pm$ -	54
10	agar	fungi	30 $\pm$ 3	- $\pm$ -	59

^aNominal 2-cm x 2-cm cylinder.

^b1-mm-thick sheet.

7gで、容積も一定であるが、表面積はサンプルの形状によって異なる。各サンプルの表面積の変動は、約10%と見積られた。

土壌と養分を含む寒天との2種を培養基として用い、低レベル廃棄物処分地である Barnwell からのものも2つ含まれる。土壌は水分を調節し、野外の湿った状態と同じ状態にして用いる。養分としては炭素源以外の基本的な栄養はすべて含まれる。

土壌実験の多くは、その土着の微生物をそのまま用いたが、例外として実験3では、土壌をγ線殺菌した後、*Pseudomonas aeruginosa* を接種した。寒天培養基のものは ASTM G21 あるいは ASTM G22 を参考に接種している。

実験方法は次のとおりである。ビチューメンサンプルを寒天あるいは土壌と一緒に Bratka-Pramer フラスコに入れる。栄養分と微生物を含み、ビチューメンを含まないものをコントロール(標準試料)とする。大気中の CO_2 はアスカライトチューブで除去する。実験装置も Fig. 1 として図示した。(次頁)

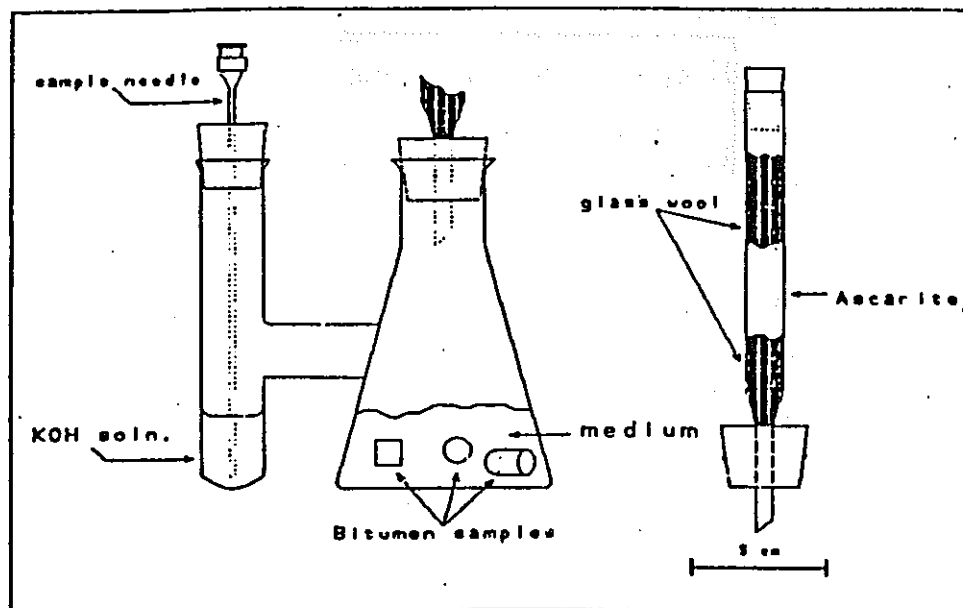
コントロールやサンプルから放出される CO_2 の量は、フラスコの側管中の 0.1N KOH 溶液の滴定で求める。この KOH 溶液を一定時間毎に取出し、塩酸規定液で滴定して CO_2 の増加量を計算した。

結果と考察

放出される炭酸ガスの総量を増加量の合計として求め、それに対して最小自乗法により回帰直線を引く。

Richland 土壌中のビチューメンから放出される CO_2 累積量をたどったもの(実験4)を Fig. 2(次頁)として例示した。 CO_2 放出のビチューメンに関わる正味量は、サンプルとコントロールとの間で差引することで得られる。次いで分解速度(直線の勾配)を、

Figure 1. Experimental apparatus used in Gartha-Primer experiments.



ビチューメンの年間消費速度に換算する。この結果を Table II (次頁) として示す。Table II の速度欄での数値の変動は、表面積測定
のあいまいさと CO₂ 放出量のサンプル間のバラツキによる。
Table II のデータから各々の条件を変えた場合、ビチューメンの
安定性に対する条件変化の影響の大きさを評価することが出
来る。

微生物の種類による影響は、実験 2 と 3 あるいは 9 と 10 と
の速度を比較すると判る。実験 2 は土壤に土着の菌によるも
のであり、実験 3 は土壤を殺菌した後特定の菌種 *Pseudomonas*
aeruginosa を接種したものである。平均速度を比べると土着
の菌は 接種したものより約 10% 速かにビチューメンを分解
する。9 と 10 の実験は基天中での微生物の相違によ

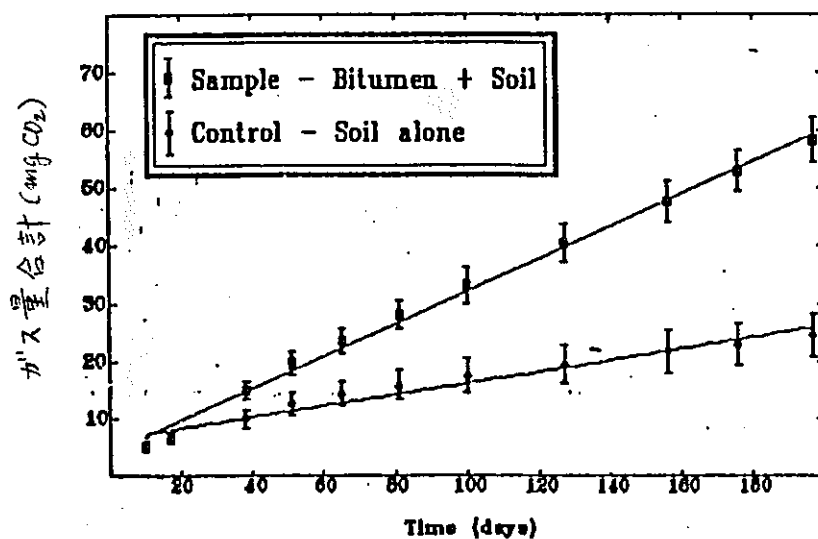


Figure 2. Cumulative CO₂ released from bitumen in Richland soils vs time.

る影響を示している。実験9の単一種のバクテリアと、10の5種の菌類混合物とでは、後者の方が分解速度は有意に大きい。また寒天中での実験9と10とも、土壌中での実験と比べると、培養媒体の効果を見ることが出来る。養分を含む寒天は理想的な培地であることがわかる。実験3と9とでは、土壌の方が小さく、差はほぼ1桁も異なる。

実験条件の範囲が広いにも拘らず、分解速度の変動は驚く程小さい。例えばFig. 3(次頁)で、初期水分5.6%の Barnwell
^{注1)}
 1×1サンプルを例外とすれば、分解速度は初期土壌水分に対してほぼ一定である。この分解速度の平均値は $(5.5 \pm 2.3) \times 10^{-4}$ cm/年となった。これから、55ガロン(約200ℓ)入りビチューメンについては、300年後容積が約1%変化する

Table II. Degradation rates of blown bitumen based on cumulative CO₂ released in modified Bartha-Praner test. Experimental conditions are defined in Table I.

Expt. No.	Rate (cm/yr)
1	5.78E-04 ± 1.2E-04
2	3.65E-04 ± 5.6E-05
3	2.11E-04 ± 1.4E-04
4	5.96E-04 ± 2.5E-04
5	1.05E-03 ± 1.3E-04
6	4.58E-04 ± 8.1E-05
7	6.37E-04 ± 1.6E-04
8	5.43E-04 ± 6.5E-05
9	2.44E-03 ± 4.1E-04
10	5.56E-03 ± 6.2E-04

注1) 直径1cm、高さ1cmの直円筒型 サンプル

ことになる。そして、このブローンビチューメンでの平均分解速度は、Abdellah と Pederson の 蒸留ビチューメンのブロックについての $6 \times 10^{-4} \text{ cm/年}$ とかなり一致している。 Fig. 3 は分解速度とサンプルの大きさとの関係を表す図でもあるが、この図で分解速度は単位面積当りに換算されている。もし分解速度がビチューメンの表面律速とすると、5.6% の Barnwell のビチューメンの分解速度はすべて同じになると考えられる。図からシートサンプルと 2×2 サンプルは実験誤差範囲内で一致するが、 1×1 サンプルが有意に高い値となった理由は明らかではない。

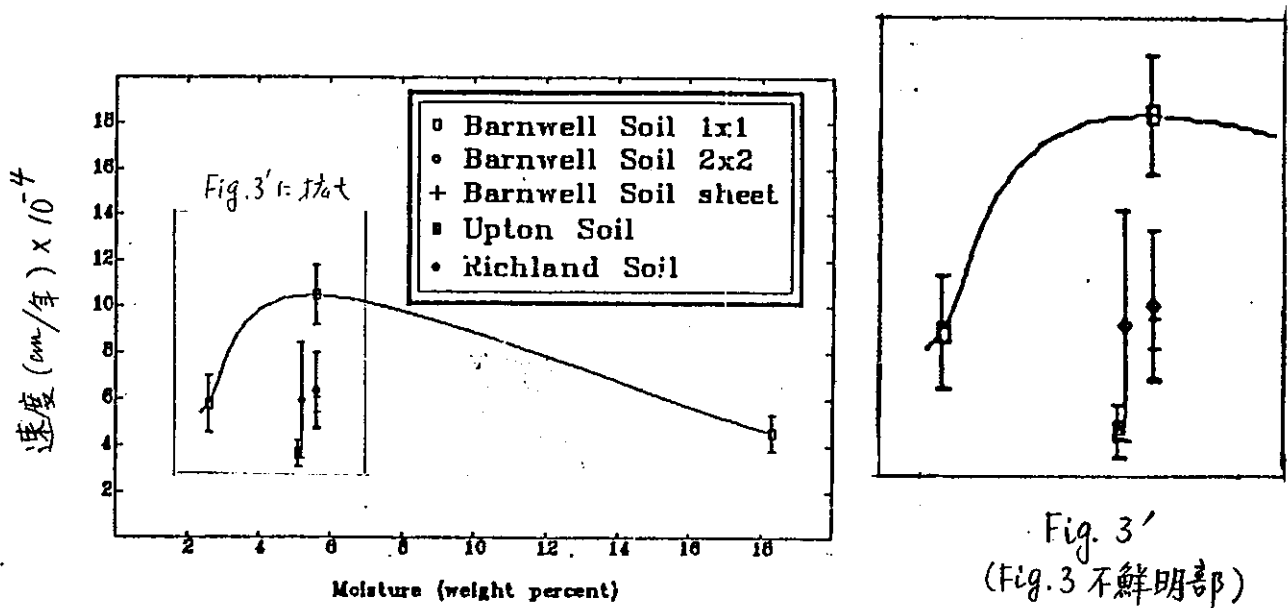


Figure 3. Mean degradation rate of bitumen in various types of soil versus initial soil moisture. Data connected by spline fit represents bitumen samples in Barnwell soil in which the soil moisture content has been intentionally varied.

結論

CO_2 発生を手掛りとして測定したビチューメンの分解速度に対する、ここでとりあげた環境要素の影響は意外に小さいものであった。この方法の限界の一つとして微生物分解の結果が間接測定によるしかないことが挙げられる。また CH_4 の発生を伴う嫌気性分解は全く測られなかった。規制のため分解速度を見積る手段として、この方法は役に立つが、炭酸ガスの発生を廃棄物固化体の長期にわたる状況と関連づける追加実験が望ましい。さらに重要なことは実際あるいは模擬の放射性廃棄物を含むビチューメンの微生物分解速度を測定し、これら放射性廃棄物が分解を助長するか抑制するかその影響を明らかにすべきである。

放射性廃棄物ビキューナン固化体に対する微生物の作用

Buckley LP (カナダ原子力調査会社) 他 2名

カナダの Chalk River 原子力研究所では、低レベル放射性廃棄物の固化材料としてビキューナンを選択している。

ここでは、ビキューナン固化体の核種封じ込め能力に対する微生物存在の影響を検査した。

Fig.1, Fig.2はビキューナン固化サンプル(酸化させたビキューナンを ^{60}Co , ^{137}Cs を含む NaNO_3 とコンバインして作る)を、予備テストで見出した微生物が繁殖しやすい条件と接触させ、 ^{60}Co (Fig.1), ^{137}Cs (Fig.2)の放出を累積放出分率 (cumulative fraction) ^{注)} f でプロットし、微生物を加えない

注)

$$f = \Sigma a_n / A_0 (V/S)$$

as a function of the total time of leaching, Σt_n , where

a_n = radioactivity leached during the leachant renewal period, Bq

A_0 = radioactivity initially present to specimen, Bq

S = exposed surface area of specimen, cm^2

V = volume of specimen, cm^3

t_n = duration of leachant renewal period, days.

場合の結果と比較したものである。

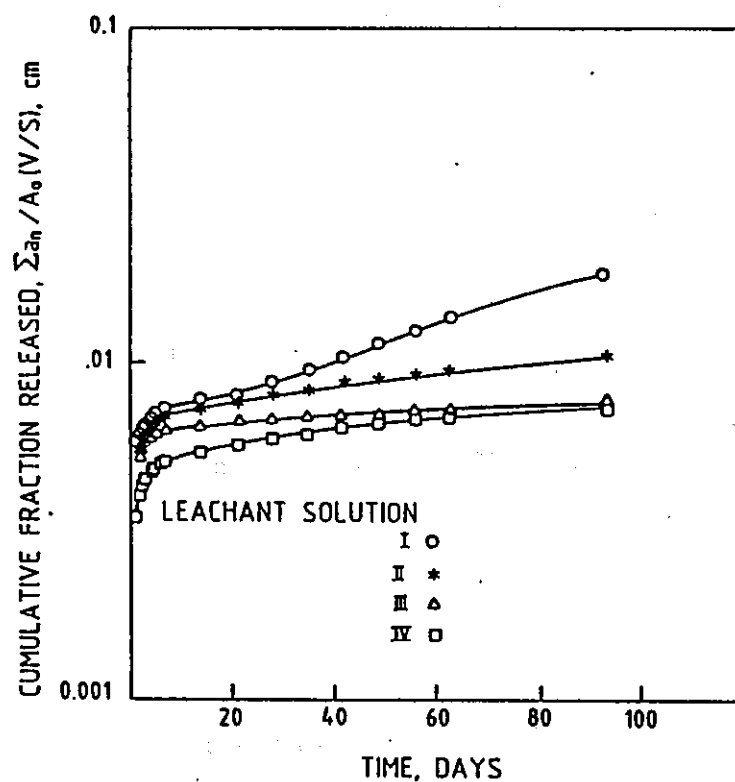


FIGURE 1. Co-60 releases from bituminized waste in different leachant solutions (leachant solutions described in Table IV).

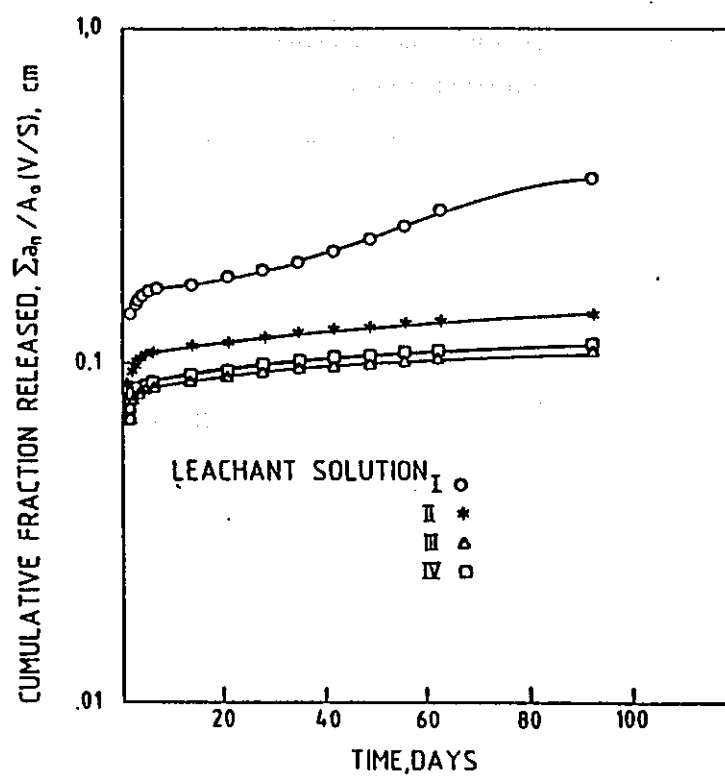


FIGURE 2. Cs-137 release from bituminized waste in different leachant solutions (leachant solutions described in Table IV).

図から判るように、 ^{137}Cs の放出は ^{60}Co より高く、培養物を接種した試料(Ⅲ,Ⅳ)^注、接種しない試料(Ⅰ,Ⅱ)^注間には有意差はない。すなわち、ビュートン処理された固化体への微生物の作用効果はないようにみえる。

Table 1に示すように、Fickの拡散則 $\{f = 2(Dt/\pi)^{1/2} + y\}$ に近似させて、核種浸出の拡散係数 D と y ($t=0$ における f 軸の切片)も求めているが、①栄養分となる塩を含む

注)	Experimental Leach Solutions
Leachant I	distilled, demineralized water
Leachant II	distilled demineralized water, mineral salts ¹ microbial nutrient media ²
Leachant III	distilled demineralized water, mineral salts, microbial nutrient media and Culture D ³
Leachant IV	Shallow saline water, mineral salts, microbial nutrient media and Culture D

(1) mineral salts

(2) microbial nutrient media 0.3 wt% malt extract, 0.3 wt% yeast extract, 0.5 wt% peptone.

(3) 固定化水素産生菌, シュートモイヌ菌

Mineral Salt Solution for Culture Growth	
Compound	Quantity
MgSO_4	0.2 g
CaCl_2	0.029 g
KH_2PO_4	1.0 g
K_2HPO_4	1.0 g
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1.0 g
FeCl_3	0.2 g saturated solution
distilled water	1000 mL

浸出液(Ⅱ～Ⅳ)においては、 ^{137}Cs と ^{60}Co の間で、 θ は有意差なし、 α については有意差あり、②浸出液Ⅰ(蒸留水)における拡散の係数は、他の場合とかなり違っている。鉱物塩の有無が放出に影響しているとしている。

TABLE 1
Diffusion Coefficients Derived for Bituminized Waste

Leachant	Fitted Parameters for Co-60 Release	
	D, cm ² /s	α , cm
Distilled Water (I)	2.16×10^{-11}	-1.78×10^{-3}
Mineral Salts (II)	2.43×10^{-12}	5.36×10^{-3}
Mineral Salts & Microbes (III)	5.84×10^{-13}	4.53×10^{-3}
Ground Water & Microbes (IV)	9.75×10^{-13}	4.27×10^{-3}

Leachant	Fitted Parameters for Cs-137 Release	
	D, cm ² /s	α , cm
Distilled Water (I)	6.57×10^{-11}	1.32×10^{-3}
Mineral Salts (II)	2.25×10^{-13}	9.35×10^{-3}
Mineral Salts & Microbes (III)	8.21×10^{-13}	6.22×10^{-3}
Ground Water & Microbes (IV)	1.62×10^{-12}	7.84×10^{-3}

その他、追加実験として、核種の移動、とくに地下貯場を想定して種々の埋め戻し(Backfill)材について分布係数の測定を行ったが、これら埋め戻し材への核種の吸着は、微生物の存在により影響されなかった。

核廃棄物管理の観点からみたアスファルトの微生物による

劣化についての調査 Zobell C E (カルフォルニア), Molecke

(サンディア研, 核廃棄物実験計画)

ここでは、アスファルトの化学的・物理的性質、化学的安定性、微生物劣化の証明方法および文献に基づく微生物活動の極限環境などが紹介されている。

1. 微生物劣化の証明方法

アスファルトは水に不溶であるため、その微生物による劣化を調べるには、特殊処理により反応を促進しないと何ヶ月も何年かかることになる。この特殊処理には2つの主要な処理方法があり、以下に示す。

- (1) 厚く切ったアスファルトを粉砕または pulverize (微粉状に) して無数の小片とする (-75°C以下で pulverize し易い)。

Pulverize したものは栄養媒(通常、アスファルト粒を分離しておくため砂、珪藻土、ベントサイトなどを含む)に分散するまで冷凍する。

(2) アスファルトを砂、粘土、粉砕ガラスなどの不活性固体と混合するため、最低量のベンゼンまたはクロロホルムに80℃で溶解する。フレンダ中で完全に混合の後、121℃(溶剤を追い出す)でオートクレーブ滅菌するため混合物を培養フラスコに移す。

劣化の判定法には次のようなものがある。

(1) アスファルトの極く薄い膜をガラス板にコートする。

ミネラル塩媒体に定温培養した後、顕微鏡にて、アスファルト上にバクテリアが成長したか、アスファルトが微生物活動によって穿孔していないか調べる。

(2) アスファルトの薄膜をワイヤーをコートする。このようにして調整した絶縁ワイヤーをミネラル塩媒体(バクテリアを植付けた)中で定温培養し、周期的にキャパシタンスや導電率などを調べる。

(3) その他

- ・ アスファルトを含むミネラル塩媒体中の微生物細胞の数の増加
- ・ CO_2 量(完全に酸化されたアスファルトCの量)

- ・ O_2 摂取量 (酸化された化合物の量)
- ・ アスファルト外観の変化 (薄膜上のピッチングまたはその消失)

2. 微生物活動の極限環境

(1) 温度

55~60°C 以上では、比較的少ない種類の微生物種のみが生存できる。これらの例として次のようなケースが報告されている。

93.5~95.5°C の温泉中に浸したガラススライドにバクテリアが多数成長

2000~4000m 掘った周囲温度 60~105°C の油井コアから硫酸塩還元バクテリアが採取された。

(2) 圧力

大抵のバクテリアは、100~400 atm の静水圧下で生理学的に活性である。

高圧 O_2 , CO_2 などば 5~10 atm で静菌 (発育阻止) または殺菌作用をもつ (この事実ば、深層地質隔離では岩石表土閉じ込め圧のため重要な意味をもつ)

(3) 遊離 O_2

遊離 O_2 がない場合に、アスファルトが微生物により侵食されるかどうかまだ判っていないが、もし、ある種の嫌気菌がアスファルトを侵すとすれば、それは好気菌による分比より、はるかに緩慢である。

(4) 塩分

微生物は種類により浸透圧や塩分所要量が大きく異なる。

飽和塩溶液(食塩飽和溶液の浸透圧は約210 atm)で生長するものは高度好塩菌と呼ばれるが、カガリ菌、死海、天日塩、岩塩堆積、Great Salt湖^{注)}で繁殖または生理学的に活性であることから、何人かの研究者により報告されている。

(5) 酸化還元電位

E_h -450 ~ 850 mV の自然条件や実験室で微生物は生長する。

鉄酸化バクテリア 60 ~ 850 mV

硫酸塩還元バクテリア -450 ~ 50 mV

(6) PH

ある研究者が調べたところでは、対象としたバクテリア82種の中、8種はPH 2.5以下またはPH 10.0以上で生長可能であった。

注) 塩濃度 300 ~ 336 g/l

例 S(硫酸)を硫酸塩に酸化するバクテリア PH 0.5

Acontium velatum, セルロースを分解する菌 PH 0.1

Bacillus circulans, *Rhizobium leguminosarum* PH 11.0

Streptococcus faecalis PH 11.1

3. アスファルトの微生物による分解例

アスファルト固化体の微生物分解に直接関係するデータ、文献は実際のところ存在しないとして、一般的な分解例が幾つか紹介されている。

例 アスファルト酸化バクテリアによるハイウェイ舗装アスファルトの分解(ある場所では、バクテリアとして *Mycobacterium*, *Flavobacterium*, *Pseudomonas*, *Micrococcus* が見出されている)

埋設管のアスファルト被覆の分解 (*Pseudomonas*, *Corynebacteria*, *Actinomycete*)

土壌中に埋設されたアスファルト質屋根材 (*Pseudomonas*, *Chromobacterium*, *Bacillus*)

その他, *Mycobacterium ranae* は, 30°C において 4ヶ月以内にアスファルトのレオロジー的性質を変えること, 同バクテリアと *Nocardia*

coeliacaは種々のアスファルトの相対粘度を1.5~6.8倍に増したことが引用されている。

これらの劣化、変質の例からみて、微生物と、その生長に必要なミネラルが存在し、湿分が少しある貯蔵条件下で、アスファルト被覆は、20~30年位で微生物により破られる可能性があるとしている。

なお、アスファルトの種類については、フローンアスファルトが蒸留アスファルトより耐水性があること、塩素化アスファルトについては、その微生物の生長抑制性につき別途調査の必要性があるとしている。

RB-5 NUREG/CR-3798 '84

模擬低レベル廃棄物の焼却灰を含むセメントおよびビキューナ

廃棄物固化体の特性 Buschbom JH Jr 他 (バティール・スウェ

スト研)

低レベル廃棄物焼却灰処理のためのセメント、ビキューナ
固化体の受容性評価に用いる NRC のデータベースをつくるために
行われた実験である。

アッシュとしては、イオン交換樹脂と紙、プラスチック、木、土、
布などから成る一般的な屑の焼却灰が用いられ、実際の低レベル
廃棄物中の核種をシミュレートするため、非放射性の Cs, Sr, Co,
I を添加している。

なお、固化体試料は工業スケールの装置をつくり、テストは NRC
の Technical position に基づいて実施した。

圧縮強度は、両固化体とも、50 psi をらくらくパスしており、
 10^8 ラドの照射、31 回の熱サイクルでも強度劣化はみられな
かった (Table 13)。なお、ビキューナ固化体では、照射に

より強度上昇がみられるが、これはγ線照射で分子の架橋が起つたためとされている。

Table 13. Compressive Strength Values for Cement and Bitumen Waste Forms.

Condition	Compressive Strength, psi(a,b)	
	Cement	Bitumen
As-Received	1413 ± 93 (5)	134 ± 1 (4) 119 ± 4 (5)(c)
Leached	2066 ± 160 (4)	126 ± 3 (3)
Irradiated	1366 ± 207 (3)	145 ± 2 (2)
Thermal Cycled	1323 ± 176 (5)	131 ± 7 (5)
Large Scale 1 Top	1424	124
Middle	--	122
Bottom	2350	127
Large Scale 2 Top	1400	108
Middle	--	127
Bottom	2700	127

(a) The values are averages of the number of samples in parentheses. The numbers following the "±" are one standard deviation from average.

(b) 1 psi = 6.98 x 10³ Pa.

(c) Samples were prepared by pressing at 3000 psi instead of 7000 psi.

ANS 16.11に基づき求めたCsとSrの溶出指数をTable 11,12に示す。

溶出指数Lは、 $L = -\log(D)$ (D:拡散係数^{注)})から求められるが、

注) a_n/A_0 : the incremental leaching rate, $(a_n/A_0)/\Delta t_n$; and
the cumulative fraction leached, $\sum_{j=1}^n a_j/A_0$ be calculated
where a_n = quantity of element release during the leaching interval n
 $\sum_{j=1}^n a_j$ = total quantity of element released over the entire leaching time t
 A_0 = initial quantity of the element in the specimen
 Δt_n = duration of the n leach interval

An effective diffusion coefficient, D (cm²/sec), is then calculated.

$$D = \frac{\pi}{4} \left[\frac{a_n}{A_0} \times \frac{V}{S} \times \frac{1}{t_n^{1/2} - t_{n-1}^{1/2}} \right]^2 \quad (1)$$

where V = volume of specimen (cm³)
S = geometric surface area of the specimen (cm²)

Technical position 1 = 規定されている最低値を上回っている。

TABLE 11. Cesium Diffusion Coefficients and Leachability Index

Test	Bitumen			Cement		
	Diffusion Coefficient		Leachability Index	Diffusion Coefficient		Leachability Index
	Mean	St. Dev		Mean	St. Dev	
IAEA	Not Determined			7 E-8*	2 E-8	7.2
Equilibrium	4 E-13*	2 E-13	12.4	4 E-8*	1 E-8	7.4
ANS 16.1						
As-formed	1 E-13	1 E-13	13	5 E-8*	1 E-8	7.3
Irradiated	6 E-14	1 E-13	13.2	3 E-9	3 E-9	8.6
Thermal cycled	2 E-13	4 E-13	12.6	2 E-9	3 E-9	8.6
Pre-compressive strength	1 E-14	1 E-14	14	1 E-9	2 E-9	9.0
Barnwell groundwater	5 E-14	2 E-13	13.3	2 E-9	2 E-9	8.8

* Average of 2, 3, 4, 7, 18, 49 and 91 day values.

TABLE 12. Strontium Diffusion Coefficients and Leachability Index

Test	Bitumen			Cement		
	Diffusion Coefficient		Leachability Index	Diffusion Coefficient		Leachability Index
	Mean	St. Dev		Mean	St. Dev	
IAEA	3 E-13	4 E-13	12.6	1 E-9	7 E-10	9.0
Equilibrium	3 E-13*	1 E-13	12.6	8 E-10*	4 E-10	9.1
ANS 16.1						
As-formed	1 E-13	1 E-13	13	2 E-9	5 E-10	8.7
Irradiated	2 E-14	3 E-14	13.7	5 E-11	3 E-11	10.3
Thermal cycled	7 E-14	9 E-14	13.2	3 E-11	5 E-11	10.5
Pre-compressive strength	5 E-15	6 E-15	14.3	2 E-11	3 E-11	10.6

* Average of 2, 3, 4, 7, 18, 49 and 91 day values.

各種処理による影響は、ビキュータンの場合にみられるが軽微である。

ASTM G21, 22による微生物関連のテストでは、ビキュータン固化体にはバクテリアおよび菌類の成長はみられなかった (Table 14)。

Table 14. ASTM Biodegradation Test Results for Fungi

Organism	Test Material	ASTM Rating ^(a)	Comments
<u>Aspergillus niger</u> (ビクタン質分解酵素生産菌)	cellulose bitumen	1 or 0 1 or 0	Very slight indication of growth. Difficult to score
<u>Chaetomium globosum</u>	cellulose bitumen	4 1 or 0	Difficult to score for bitumen but weak growth, at best
<u>Aureobasidium pullulans</u> (黒色酵母)	cellulose bitumen	1 or 0 1 or 0	Poor growth on both positive controls and bitumen
<u>Glocladium virens</u>	cellulose bitumen	2 0	No growth on bitumen
Mixed Spores ^(b)	cellulose bitumen	2 0	No growth on bitumen

(a) Rating scale 0-4 with 0 indicating no growth and 4 indicating heavy growth.
(b) Spores from all for fungi used as inoculum.

微生物の代謝産物の影響を調べるテストでは、*Penicillium notatum* 菌を接種した場合、セメント、ビキュータン固化体とも Ca と SO₄ の放出が認められ、これらの系では劣化が起る可能性のあることが示された (ビキュータンの例: Fig. 17) が、実験では微生物が成長できるような pH が緩衝状態にあるのに対し、実際

の処理場所では、このような状態になっていないので、ASTMの
テスト結果にみられる如く、微生物の成長は無いものと考えられる。

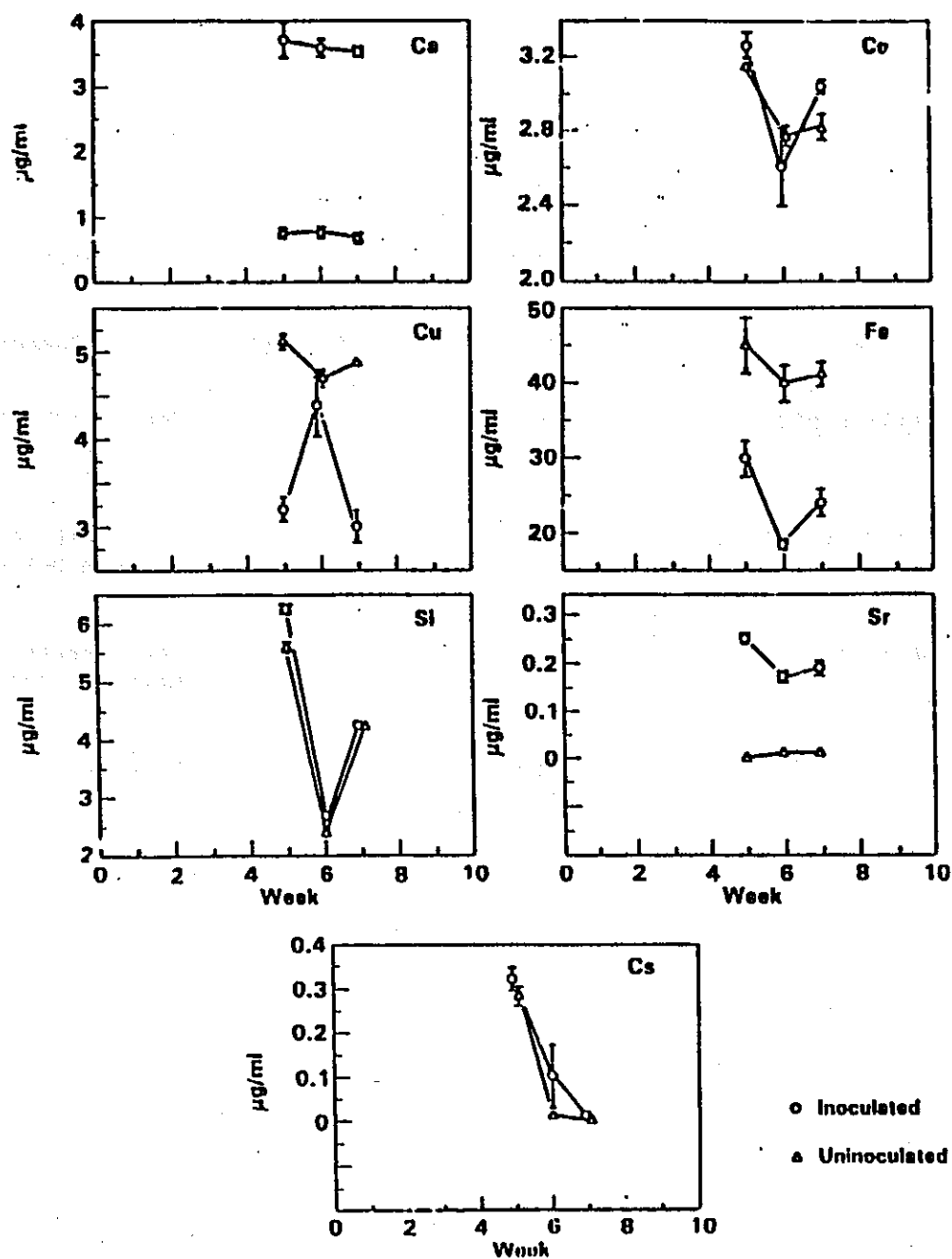


Figure 11. Releases from bitumen in systems with and without Penicillium notatum

RB-6 BNL-tr-1037 (PB 84-108919) '84

最終貯蔵所、サイロ部に於ける微生物作用

ビチューメンの生物分解の研究方法与予備実験 1

R. Roffey 他 (Defense Research Institute, Sweden)

放射性廃棄物の閉じ込めに関連するビチューメンの微生物分解については わかっているところが少なく、ビチューメンは好気性微生物で分解されること明らかにされているが、嫌気性分解については明らかではない。好気性の場合、 $0.025 \text{ mm}/3 \text{ 年}$ とか、 $3 \times 10^{-7} \text{ cm}/\text{日}$ の速度とかが記されている程度である。

低レベル廃棄物のビチューメン固化体が微生物分解されると、 CO_2 等の酸性ガスを生じる。これが水に溶け pH を低下させ金属容器も腐食し H_2 ガスが発生する。その結果 貯蔵所に過度の圧力が発生したり、ひびが入ったり、放射性物質が減れたりする危険がある。

現在仮貯蔵されている原子炉廃棄物は、いづれ
一ヶ所にまとめられるであろうが、この最終貯蔵所
は海面水準下で数室の地下室からなる。低レベル廃棄
物 10 万 m^3 の貯蔵容量があり、Fig. 2 に示す 4 種で
構成されている。図の 1 がサイロ部であり、4 基で廃
棄物 7 万 m^3 相当分貯蔵できる。鉄筋コンクリート製で、
廃棄物のコンクリート固化物や、ビチューメントラムなど
をこの中に入れ、区分毎にセメントを流し込む。

このサイロと別にコンクリート貯槽(図の 2)、岩窟(3, 4)
がある。

廃棄物は、水の浄化から生ずるものと、固形のものと

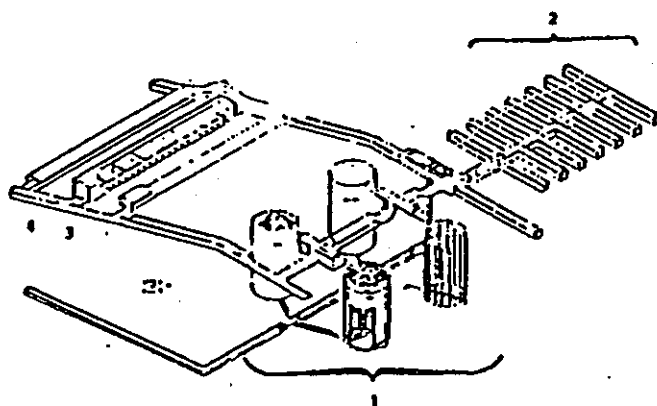


Figure 2. Layout of the final repository (SFR) for low and medium-level radioactive waste. (1) four silo repositories, (2) concrete tank repository; (3) rock cavern HLW; (4) rock cavern LLW.

2種に大別される。前者はイオン交換樹脂で、半流動性であるが、セメントやビチューメンで固化される。後者は不削のハイツ、断熱材、保護具などで、圧縮物や、焼却灰として、ドラム・箱に入れる。廃棄物が一杯になると隙間を碎石等でうづめ密閉し、水を注入する。注水後^{注1)} 30-300年で満水となり、内圧約5気圧、温度はセメントの水和で40~50℃となるであろう。

長期にわたる安全性を考える上で、廃棄物から生ずるガスの組成は重要である。以下サイロ部についてもう少し詳しく述べる。

サイロにはコンクリート固化物、ビチューメン、ドラム、フィルタードラムを入れ、シール後、水を満たす。水はコンクリート壁に浸入し、pH 12.5の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和液となる。酸素は水に溶解する。

サイロ部でのガス発生は、以下の4通りが考えられる。1. 放射線分解 2. 熱分解 3. 腐食 4. 有機物の微生物

注1) 原文は次のようである。

When the repository has been sealed, it will then be filled with water, a process that takes 30-300 years, and the pressure

分解。3と4はサイロ部各所の周囲の条件で左右され、2は起らないと思われる。

放射線分解で生成物が発生する期間は約20年で、イオン交換樹脂の分解で、 H_2SO_4 、アミン、アンモニア、 N_2 を生じ、酸素が消費される。 $(H_2O + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O_2)$

Table 4, 5, 6 (次頁)は、20年間にサイロ部、コングリート固化体、ビチューメントラムで、放射線によって生成消費する物質の推定量をまとめたものである。コングリート固化体周辺でのpH低下はわずかで、溶存酸素の大部分は残存しており、鉄があれば多分腐食される。

微生物分解は、イオン交換樹脂とそれに随伴する有機化合物が受ける可能性がある。

ビチューメントラムでは、pHは変化し、イオン交換樹脂の沈降で局所的なpH変化もある。また金属ラムの鉄は腐食し、ビチューメント、イオン交換樹脂を含む有機物が微生物分解される可能性がある。

TABLE 4. PRODUCTS FORMED AND CONSUMED DURING RADIOLYSIS IN THE VARIOUS AREAS OF THE SILO REPOSITORY [10]. KEY: (a) concrete molds; (b) bitumen drums; (c) filter drums; and (d) O_2 consumed, moles.

	コンクリート固化体 (a) Betonghokiller	ビチューメンドラム Bitumenfat (b)	フィルタドラム Filtterfat (c)
H_2SO_4 (kg)	1313	2013	-
H_2SO_4 (mol)	1.3×10^3	2.1×10^3	-
$(CH_3)_3N$ (kg)	8370	7073	-
H_2 (Nm ³)	233	707	-
SO_2 (Nm ³)	-	71	-
SO_2 (mol)	-	3.2×10^3	-
CO_2 (Nm ³)	112	31	-
CO_2 (mol)	3.0×10^3	2.3×10^3	-
CO (Nm ³)	13	20	-
CO (mol)	6.7×10^2	8.9×10^2	-
N_2 (Nm ³)	20	30	-
Förbr O_2 (mol)	3.4×10^3	2.8×10^3	7.9

サイロ各所で
放射線分解に
より生成・消費
される物質
の推定量

TABLE 5. SUMMARY OF THE AVAILABLE OXYGEN AND RADIOLYSIS PRODUCTS IN CONCRETE MOLDS IN THE SILO PART. THE WASTE IS CAST IN CEMENT IN THE CONTAINERS. KEY: (a) factor; (b) amount; (c) iron; (d) ion exchanger; (e) in the concrete water; (f) initial value; (g) radiolysis; (h) formed during a 20-year period; and (i) O_2 consumed.

Faktor (a)	Mängd (b)		(f) Utgångsvärde 初期の値
Vold	4000 m ³		
(c) Järn	2300 ton		
(d) Jonbytare	2380 ton	(e)	
Ca^{2+}	6.1×10^8 mol (i betongvatten)		
O_2	3.7×10^8 mol (-)		
Prod. H_2SO_4	1.3×10^3 mol (radiolys) (g)		20年間の生成量
Prod. CO_2	3.0×10^3 mol (-)		
Prod. CO	6.7×10^2 mol (-)		Bildat under 20 år
(i) Förbr. O_2	3.4×10^3 mol (-)		(h)

鉄 →
イオン交換 →
材料脂

消費される O_2

サイロ部に
於ける
コンクリート固化体
中での放射線
分解生成物と
利用出来る酸素

TABLE 6. SUMMARY OF THE AVAILABLE OXYGEN AND THE RADIOLYSIS PRODUCTS IN THE BITUMEN DRUMS. THE WASTE IS CAST IN BITUMEN. KEY: (a) factor; (b) amount; (c) iron; (d) ion exchanger; (e) in the concrete water; (f) initial value; (g) radiolysis; (h) formed during a 20-year period; and (i) O_2 consumed.

Faktor (a)	Mängd (b)		(f) Utgångsvärde 初期の値
Vold	1100 m ³		
(c) Järn 鉄	1000 ton		
(d) Jonbytare 材料脂	2160 ton	(e)	
Bitumen 樹脂	7600 ton		
Ca^{2+}	1.76×10^8 mol (i betongvatten)		
O_2	1.0×10^8 mol (i betongvatten)		
Prod. H_2SO_4	2.1×10^3 mol (radiolys) (g)		20年間の生成量
Prod. SO_2	3.2×10^3 mol (-)		
Prod. CO_2	2.3×10^3 mol (-)		Bildat under 20 år
Prod. CO	8.9×10^2 mol (-)		(h)
(i) Förbr. O_2	2.8×10^3 mol (-)		

ビチューメン
ドラム中での
放射線分
解生成物
と利用可
能な酸素

Table 7 にサイロ部の各所で発生する不活性ガスの計算例を挙げておく。これは National Nuclear Power Agency の見積りである。

有機物の微生物分解で発生するガスは、素材、周囲の環境、微生物個体群で決まる。生成ガスは主に H_2 、 CH_4 、 CO_2 、 H_2S で、 CH_4 と H_2S とは嫌気性条件下で生成する。 H_2 も最終生成物とする微生物反応は多い。例えば、ビチューメンの炭化水素は先づ脂肪酸となり、続いて β -酸化で次式のように H_2 を生成する。炭素数が奇数の場合は H_2 の他に CO_2 も生成する、同時に生じ

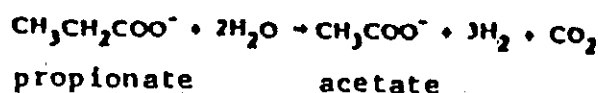
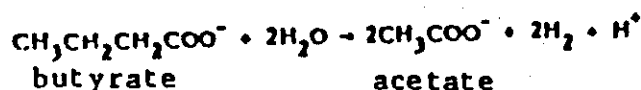


TABLE 7. SUMMARY OF THE AMOUNTS OF INERT GAS IN THE SILO PART, CALCULATED TO THE YEAR 2200. KEY: (a) process; (b) year; (c) Nm^3/hr ; (d) radiolysis; (e) biological activity; (f) basic corrosion; (g) acid corrosion; and (h) total.

	Process (a) プロセス	Year (b)		(c) Nm^3/hr			
		2010年 2010	2020年 2020	2030 2030	2110年 2110	2120年 2120	
(d)	Radiolysis 放射線分解	30	13	6	-	-	-
(e)	Biological activity 微生物作用	-	10	10	10	10	10
(f)	Basic corrosion 一般腐食	-	300	300	300	300	300
(g)	Acid corrosion 酸による腐食	-	-	-	-	330	<330
(h)	Total 計	30	323	316	310	640	<640

サイロ部で発生する不活性ガスの推定

放射線分解 (d)

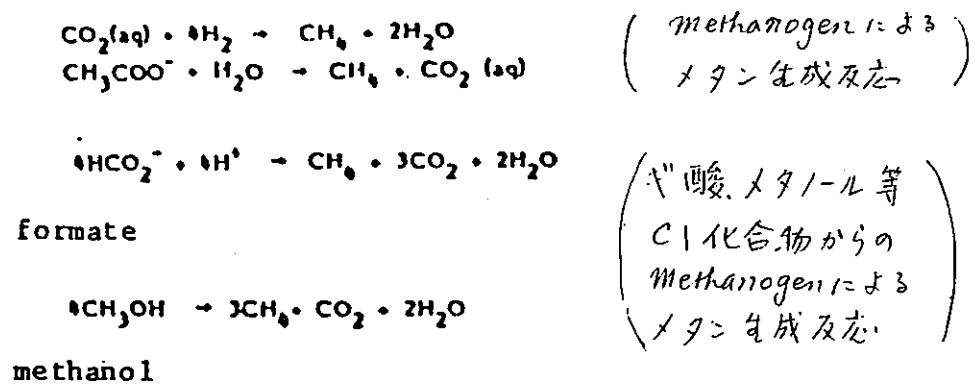
微生物作用 (e)

一般腐食 (f)

酸による腐食 (g)

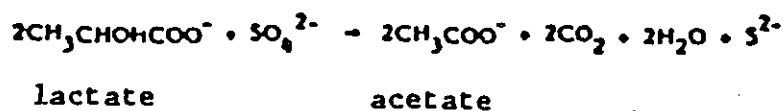
計 (h)

た 酢酸塩は、代謝作用で還元されメタノールあるいは CH_4 と CO_2 となる。炭水化物、セルロースも醗酵で H_2 を生成する。しか一方 CH_4 や H_2S の生成反応で H_2 が消費される。 CH_4 の生成にはバクテリアの一種 *Methanogen* が関与している。酢酸塩や C1 化合物からも CH_4 が生成する。



CO_2 は H_2 発生につながる金属腐食をもたらすことから、特に関心があり、既述のように 1) 酢酸塩から CH_4 の生成時 2) 脂肪酸の β -酸化、3) 有機物の酸化と、数種の生成反応がある。好気性でも嫌気性でも生成する。

H_2S は硫酸塩還元バクテリアによってつくられる。一例として乳酸塩で硫酸を還元する反応を示した。 H_2S 水溶液



は pH を低下させるが、嫌気性環境で硫酸塩還元
バクテリアが腐食を速めることは周知である。

範囲を炭化水素に限定して考えると、原油やピ
チューメンの組成で優勢となる微生物が決まり、微
生物分解を受け易い石油製品もある。

炭化水素の微生物分解に関する多くの文献によれば、複数種
の微生物が同時に働き、また、好気性条件が殆どである。

水分は微生物の成長に不可欠で、貯蔵原油中の水分 0.1~1
% は微生物の成長に十分な量と云える。また栄養分として
窒素やリンが必要で、分解速度に影響する。それ以外の栄養分
も適度に含むことが多い。

塩分許容濃度は微生物個体群で異なる。また微生物の
多くは圧力に強いが加圧により代謝速度は減少し、約 20 MPa
以上では死滅する。

温度は重要要因で多くの微生物活動の適温は +25~30°C
であるが 0°C 以下 70°C 以上でも原油分解が観察されてい
る。5°C の時に対し 15°C では分解速度は 4 倍になると云う。

PHの最適値は、バクテリアが約7、カビはそれより低い。微生物類は通常、環境適応性が良い。

石油の炭化水素の分解が、微生物により酸素なしで引起され得ると云うのはかなり疑わしく、たとえ嫌気性分解が起つたとしても、分解速度は違ひとするのが現在の通説である。

金属の微生物腐食は、次のように起る。先づ金属表面の養分や酸素を周辺から除き、金属表面に濃淡電池をつくる。(Fig. 3) コロニーの中心に嫌気性の条件が出来、嫌気性の硫酸塩還元バクテリアの成長を容易にする。嫌気性条件下で強腐食性の H_2S が作れるように

微生物による金属表面での酸素濃淡
電池形成の模式図

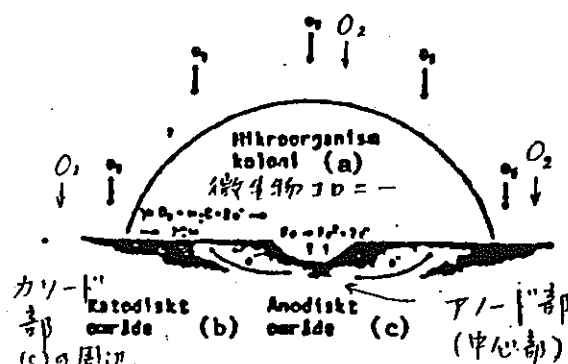
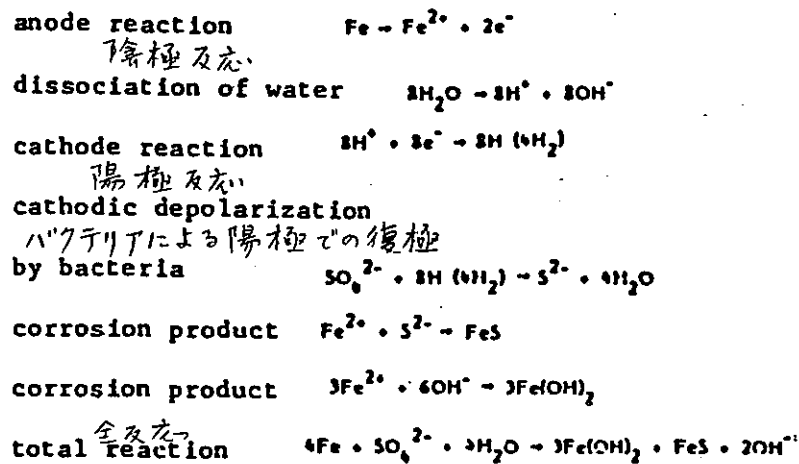


Figure 3. Schematic representation of how an oxygen concentration cell is formed on the surface of a metal during the growth of a microorganism colony. KEY: (a) microorganism colony; (b) cathodic zone; and (c) anodic zone.

なる。さらに金属表面で原子状水素を除去し、反応速める。

von Wolzogen Kühr と van de Vlugt は、この反応は、生物学的過程と電気化学的過程との両者が参加して成り立っているとした。(下図)



上の反応では Fe/S は 4/1 であるが、他に 0.9/1 と 48/1 の間の値が報告されている。

個々の反応は、その反応が進行する媒体に依存する。Tiller と Miller は、これを次のようにまとめた。

(a). 硫酸塩還元菌により水素が消費され、陽極反応が制戦される。

(適当な酵素系を持つ他の微生物が、参加することもあり得る。)

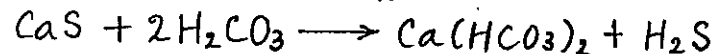
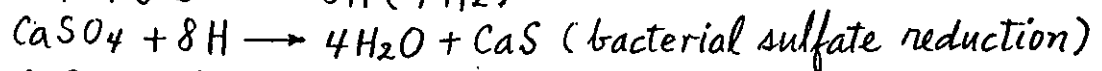
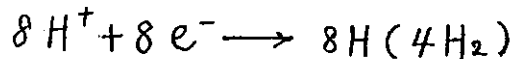
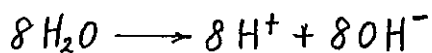
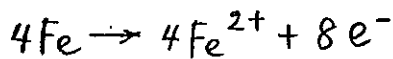
(b). 沈積した硫化鉄による陽極の復極

(c). 過剰の Fe(II) イオンの存在で硫化物保護フィルムの形成が妨げられる。

(d). 硫化物イオンによる陽極反応の促進効果、そして

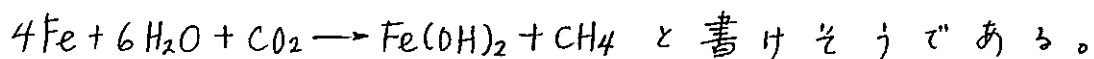
(e). 空気電池も形成する。

もし上の反応で CO_2 があると次の反応で消費され、



H_2 発生につながる pH 低下は減少する。 CO_2 は嫌

気性の CH_4 生成でも消費され、その場合腐食反応は

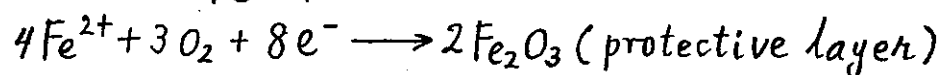
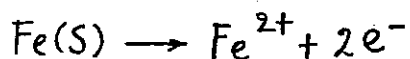


メタンバクテリアと硫酸還元バクテリアとは、一般

に類似環境で見出されるので、両者は競合関係にある。

腐食で協力関係にある好気性の微生物も存在し、

イオン還元バクテリアは保護層としての Fe_2O_3 を、次の反応



で還元して除く。

正常な代謝で無機・有機の酸も生成して腐食作用を及ぼす微生物は多数がある。 *Thiobacillus* 属は硫黄や硫黄化合物を酸化して硫酸とし、pHをかなり低下させる。また自ら攻撃し易いように金属表面の保護層を劣化させて腐食を速めることも出来る。

結局、多くの微生物が金属を腐食する。最終貯蔵所に於ける気体生成反応を解明することは極めて重要であるが、現状では予想される腐食反応や速度を筋道立てて導くことは出来ない。

SKBF/KBS の後援で微生物によるビチューメンの分解実験を 1983 年春から開始した。好気性条件下にビチューメンを分解する微生物を分離することが目的で、嫌気性条件下でビチューメンを分解出来る微生物の分離実験にも着手した。

最初の段階は、油を含む培地から、ビチューメン

分解能のある微生物を濃縮することである。

もとになる培地は、下記5種類のサンプルを用意した。

1. 研究室内に設置したモデル装置による水と油。航空機燃料油の中で起った微生物変化を調べた。
2. Karlskronaの浜辺の土壌。(土壌に加熱油 No.5 = Eo5 を加えた)。Karlskrona 浜辺の土壌による Eo5 の分解を調べた。
3. Eo5。
4. 1. のモデル装置の沈澱物。
5. デンマークの Risø, Bodil Mose Pedersen の土壌とアスファルト。

上記のサンプルも Table 8 (次頁) の最小必要量組成培養液 (MM-2) の入ったフラスコに入れる。炭素源は Eo5 (加熱油 No.5) である。

次に、5つの培地も、室温で約1週間、十分な養分

を含む基板上で培養する。得られたバクテリアコロニーをきれいにはがし、上記培養基の入った新しいフラスコに移しておく。(培養基A)

これらのバクテリア培養物について、 ^{14}C -ヘキサデカンを分解して ^{14}C - CO_2 とする能力を調べた。Table 9(次頁)の結果が得られた。

分解を示した培養物は、唯一の炭素源であるビチューメン^{注2}と最小必要量組成培養液(MM-2, Table 8)とも含むフラスコに移した。(培養基B)

TABLE 8. COMPOSITION OF MINIMAL MEDIUM MM-2.
KEY: (a) component; (b) concentration; and (c) buffer.

成分 Komponent (a)	濃度 (b) Concentration
$\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$ buffer (pH 7.0)	10 mM
NH_4NO_3 (c)	6.2 mM
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	3.8 mM
$\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$	0.8 mM
$\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$	140 μM
$\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$	1.1 μM
$\text{MnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$	1.2 μM
NaCl	43 mM
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times 7\text{H}_2\text{O}$	0.50 μM
$\text{MnCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$	0.45 μM
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$	0.21 μM
$\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$	0.07 μM
$\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$	2.0 μM
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4\text{H}_2\text{O}$	8 nM
pH	7.0

注2) MM-2 は 最小必要量組成培養液

ビチューメンも炭素源とし、室温で十分な養分を与えて、プレートスミア法(生存菌数の計数)を用い、バクテリアの成長を調べた。

有意の成長が見られたのは、僅か2例であり、他の2例では、成長の可能性が認められる程度であった。

ガス発生は、5地点から採取したサンプル中の

TABLE 9. ^{14}C -HEXADECANE DEGRADATION. THE CULTURES WERE INCUBATED FOR 24 HOURS IN A CAST VESSEL WITH ^{14}C -HEXADECANE AS THE ONLY CARBON SOURCE. THE GASES FORMED ARE FIRST TRANSFERRED TO A VESSEL WITH A SCINTILLATION LIQUID AND THEN TO A VESSEL WITH PHENETYLAMINE. THE REMAINING HEXADECANE IS ABSORBED IN THE SCINTILLATION LIQUID AND THE CARBON DIOXIDE IN PHENETYLAMINE. THE DEGRADATION WAS CALCULATED AS THE % OF ^{14}C -CPM IN PHENETYLAMINE FROM THE SUM OF ^{14}C -CPM IN PHENETYLAMINE AND THE SCINTILLATION LIQUID. KEY: (a) culture; and (b) degradation, %.

		Kultur (a)	Nedbrytning % (b)		
カルチャー (培養物)	I	I	8.3	^{14}C -ヘキサデカン の分解率	
	I:1	I:1	1.2		
	I:2	I:2	1.5		
	I:3	I:3	0.5		
	II:1	II:1	1.1		
	II:3	II:3	2.7		
	IIb:1	IIb:1	59.6		
	IIb:3	IIb:3	71.1		
	IIc	IIc	91.1		
	IId	IId	47.7		
	III	III	0.4		
	IV	IV	0.9		
	IV:1	IV:1	1.5		
	IV:2	IV:2	2.3		
	IVb:1	IVb:1	1.2		
	IVb:2	IVb:2	5.6		
	Vb:2	Vb:2	1.7		
	Vb:3	Vb:3	24.6		
	Vb:11	Vb:11	91.8		
	Vb:12	Vb:12	8.0		
	Vb:13	Vb:13	14.3		
	Vc	Vc	1.0		

濃縮されたもとの培養基^{注3)}A及びビチューメンの入った
フラスコに移した培養基^{注3)}Bについて調べた。

上下に小管を有する培養管を用い、この小管中の気泡が、ガスの発生を示す。MM-2培養液に、ビチューメンと、0.3% ブイヨン溶液とビタミンを加え、37°Cで培養した。3つのサンプルに気泡が観察された。そこで、これらをMM-2とビチューメンを含む新しい培養管に移したところ、ガスの発生は見られなかった。

このことは、これらの培養物には、ビチューメンをCO₂に完全分解するバクテリアが存在していないことを示している。その代りCO₂以外の代謝生成物が蓄積していることになる。さきに見られたガスの発生は、ブイヨン溶液中に含まれた別の炭素源によるものであろう。

注3) 培養基A、培養基Bともに前々頁参照

RB-7 TE-014Q/86/W0003 (DOE-RW-87.110)'87

放射性廃棄物中の有機化合物に関する研究 の現状

G. H. Nornis (Jaywood Engineering Ltd. UK)

この報告書は、放射性廃棄物中の有機物の影響に関する研究の現状を概説すること、その上で今後
の方向を勧告することである。

安全性を確保することは最も重要で、そのために放射性核種の貯蔵所外への移動を抑えることが大切である。有機物が存在すると、それは放射性核種と錯化合物をつくり易動性を増すと云われている。このため放射性廃棄物中の有機物の影響について若干の研究がなされている。

これらの研究は、カプセル化した放射性廃棄物が環境に拡がらないようにするため、錯体の溶解や移動の原因究明に集中している。即ちイオンの大きさ、pH、イオンの荷電、Eh、核種周辺の物理的・化学的

性質と云ったものである。

最近の研究は廃棄パッケージ中での有機物と放射性核種との相互作用に集中している。錯体あるいは化学的複合物は、もとの有機化合物以外にそれらの分解生成物との間で形成される可能性もある。

この報告は DOE の要求に対する暫定報告書で、中レベル廃棄物 (ILW) 中での上記研究の文献検索を行い、概観したもので、特に、ILW のセメント固化体に関して注意を払った。概観した報告から今後の実験についての提言を行った。

文献検索による研究の現状も 対象とする物質、アルト＝ウム汚染物質 (PCM) の分解、錯化剤、バクテリアの影響、コロイドの役割との5つに分けて説明する。

ILW 中に存在する有機物は、普通の機械油から分析特有の試薬まである。しかし有機物分解研究は、

可燃性PCMに関する全般的な記載の中の一部として、
注1)
グローブボックス中の操作で発生する固体重合体に集中
している。

スラッジは、炉の操業や燃料の再加工等^{注2)}で生じるが有機物
を含むことがあり、これらは文献としても報告されている。

次にPCMの分解で、英国の場合、可燃性PCM成分の
特性は十分確認されているが、PCM組成の範囲は
非常に広く、異なる原子力施設では当然として、同一
施設内でも、ドラム毎に異なっている。

可燃性PCMを多量成分と、少量成分とに大別し、多量成
分に属するものは：可塑化PVC、ポリエチレン、ハイ
パロン、ネオフレン、セルローズ、ラテックス。
少量成分として：ハースヘックス、PTFE、
ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリプロピレン、
無可塑PVC、エポキシ樹脂、ナイロン、
ポリメチルペンテン、バークライト、その他ポリマー、と考
げることが出来る。

注1) "solid polymeric materials" については具体的に記載されていない。

注2) Fletcher A. et al "The 1985 UK radioactive waste inventory" 1986
DOE/RW/86/087 を参考文献として示している。

上記 量を目安とした分け方は 必ずしも放射性核種の変化と関連したものではなく、少量成分でも分解して相当量の錯化剤となる場合があるので留意する必要がある。

問題とする核種の溶解性や易動性に影響する有機物を扱った報告で、多くが EDTA、ヒコリン酸、酢酸、クエン酸等の既知の錯化剤と関連づけて易動能力を評価しようとしている。しかし、有機物が主役ではなく、むしろ分解生成物である可能性がある。その例として、錯化剤でないセルロースを含む廃棄物中の放射性核種の溶解性が増加していることが観察されている。これはセルロースが分解し、分解生成物が錯化剤になっているという事を説明している。しかしこの推論の証明は 未だ 行われていない。

放射性核種の溶解性増加と関連して可燃性 PCM からの分解生成物が発生する可能性がしらべられた。

有機化学やポリマー分解に関する知識を基礎に解明されつつあるが、分解生成物を同定するには、さらに多くの研究が必要である。

最近の研究結果によると、可燃性PCMの成分にセルロースも含む場合と、含まない場合とではセメント固化物からのフルトニウムの溶解量が異なり、含む場合には約1000倍にもなるという。さらにセルロースも含む場合のそれらパッケージ中のフルトニウム収着は減少しているようである。

固化体がEDTA等既知の錯化剤と共にカプセル化される場合、当然それらの影響を考慮しなければならぬ。10⁻⁴Mのような低濃度の錯化剤は、フルトニウムの溶解に殆ど影響しないが、より高濃度で、約100倍の係数で溶解度が増加する。モノサッカライドとジサッカライド(またはその分解生成物)についても公知の錯化剤と同程度にフルトニウムの溶解度を増加させることが明らかにされている。

セルロースはセメント基材のような強アルカリ性条件で加水分解によりマルトース(ジサッカライド)やグルコース(モノサッカライド)を生じることが

あり、フルトニウム溶解性増加の説明の一部
となるが、未だ化学的機構は確認されてはいない。

バクテリアの活動は、 $\text{pH } 10 \sim 13$ の高アルカリでは
抑制され、その影響は考える必要はないと云うこ
とが1985年当時迄の大方の考え方であった。しかし
最近の研究によると、バクテリアは厳しい逆境下で
も生存出来るといえる形跡がかなりあるため、活動が
抑制され影響を考えなくてよいとすることは出来ない。

放射性廃棄物の処分に対しては、バクテリアの作用と、
その作用も考慮に入れて安全性を確保するため、今後の
研究が必要である。この線に沿ってDOEのQC研究所
とWarwick大学で研究を進めている。

コロイドも多く含む系の表面積は非常に大きい
^{注3)}
ため、放射線核種の収着が起り易く、そのため
廃棄物中の水性媒体を通して核種の移動が容易にな
る。既にセメント化したILW中のコロイドの特性
と、放射性核種の移動性での役割を確かめる研究

注3) 収着: sorption; 吸着や吸収等の過程が含まれる。

も始めており、核種を種に成長したコロイド、あるいは核種のコロイド粒子によるとり込みは、恐らく、セメント基材への放射性核種の収着を減少させるため、溶解性/易動性が増加することになると考えている。

放射性廃棄物中に含まれる有機物についての資料についてしらべると、英国の研究では、これに関する情報の核心的部分とも云うべきものが不足していることがわかる。その点可燃性PCMは例外で、その中の有機物は既に十分確認され、出所もよくわかっている。

DOE/NIREX 共同執筆の英国放射性廃棄物目録の著者達も、廃棄物中の有機物確認の問題には特に言及していないが、各種廃棄物の物理的・化学的特性についてはさらに多くの情報が必要なことを強調している。

DOE/NIREX 1986年の目録には、錯化剤および一般の有機化合物(セルロース、PVC、ポリエチレン等)が、夫々

注4)
の量及び%込みで記載されると思われる。QC研究所
は、錯化合物生成の観点から、汎用有機化合物の
分解生成物に関する情報を、メーカーの発行する資料や
科学技術文献から収集しようとしている。

放射性廃棄物中の有機化合物の影響については
使えるデータが少ないため、誤りのない処理法を選
ぶためには、多くの包括的な作業が要求される。
研究は下記5つの表題に分けられる。

- 注5)
1. 有機廃棄物と調節マトリックス
 2. 有機化合物の錯化合物生成能力と昇動化能力
 3. 放射性核種の移動あるいはガス発生につながる
可能性評価のため、有機物の分解生成物の調査
 4. 放射性廃棄物除去を目的とする追加処理の検討
 5. 有機物の微生物分解の結果 ガス発生や放射性核種
の移動をもたらす微生物の影響についての研究

分析法として、赤外分光分析(IR)、質量分析と組
合わせたガスクロマトグラフィー(GC/MS)、高性能

注4) 本論文には何も基準に%を出したのかは記されていない。引用文献は
DOE/NIREX inventory 1986 (当時未刊)

注5) conditioning matrices について具体的な記載はない。

液体クロマトグラフィー (HPLC) が、もとの有機物とその分解生成物の分析で最も有力な手段と考えられ、特にこれらを組合わせることで構造や化学組成の手掛りまで得られる。選んだ種々の有機物については i) 加熱、ii) 化学反応、iii) 放射線分解の影響について実験によって調べる必要がある。細菌分解の影響については、Warwick/Harwell チームによる共同作業として、計画される予定である。

劣化促進のため、昇温して実験することがある。昇温の際急速に過熱され、異常な化学反応や、生成物を生じることがあるので、加熱実験は、限られた場合にしか使われない。しかし、貯蔵所の最高・最低温度に相当する加熱の、有機物に対する影響は調べておかねばならない。

別に、異なる有機化合物間、廃棄物中の有機成分と無機成分、pH 10 以上の高 pH 環境でのセメントマトリックスと有機廃棄物間での化学的相互作用を調べる実験を行う必要がある。

化学的要因は、ILW中の有機物分解で、少なくとも、放射線分解と同程度の重要性が認められ、調査の大部分を、これに当てるべきである。実験はまず個々の有機物が貯蔵所のpH条件下での分解過程と分解生成物を確認することから始めて、セメントのようなマトリックス材まで実験を拡張し、分解生成物の形と量に変化がないかを調べる。

実験は、実験室温度以上の a) 劣化促進温度、b) 廃棄物が野外で遭遇する代表的温度で、実施する。分解生成物が反応溶液のpHに影響を及ぼす場合は、廃棄ドラム内でpH低下による放射性核種の溶解性と易動性の増加につながるであろう。分解生成物の安定性を調べることは次の理由でも意味がある。即ち分解生成物のため、放射性核種の溶解性が著しく増加するような場合でも、廃棄パッケージや貯蔵所の寿命を考えると、それ程長い期間にわたって分解生成物が大きな影響を持ち続けるとの予測も可能となる。

セルロースは、分解された時、最も問題を提起し
そうなることが確かなので、Harwell研究所の多量
成分(前出)混合物と共に、最初にとりあげるべき
である。時間と装置に余裕があるなら小量成分(前出)
混合物も実験するとよい。

化学実験で得られた知見は、放射線分解からの
知見と比較し、まとめることが望ましい。両者
の実験は類似しているが、後者では γ 線或は α 線
暴露がパラメーターとして余分に存在する。放射線
分解では、特に γ 線照射の場合、pH値が低下す
ることが知られており、pH低下によって、放射性
核種が溶解し易くなる。セメント固化ドラムの場合
では、殆ど確実にpH値は元の高い値に戻る。

しかし、pH低下の原因となる酸の性質や量をおさえて
核種移動のプロセスを作り上げることが重要で
ある。

廃棄物のパッケージと貯蔵所とで、異なるチームに

よって、別個に、微生物作用の影響をしらべる実験を計画すべきである。

廃棄物中の有機物とバクテリアの相互作用で、さらに別の有機化合物が生じることもある。化学実験や放射線分解実験で溶解性についてしらべる場合、これらの化合物を考慮しなければならない。

研究グループ間で協力して、放射性核種の溶解性を増加または減少させる固体及び液体化合物の確認と併せ、その安定性をしらべる実験を行い結果をまとめる。これらデータから、放射性核種全体の溶解性と易動性に対する分解生成物の重要性を評価することが出来て、特にこれら有機物の最良処分法の査定に用いることが出来る。

この報告書には記載しなかったが、有機物について、廃棄物貯蔵ドラム中でのガス発生に関する調査が進められていて、次の実験を選ぶ根拠となる。

下の表は、作業範囲の拡大あるいは支援によって、何等かの成果を期待出来る分野である。

- i) 放射性核種の易動性と関連させて、各種のポリマーの分解に対する温度の影響及び分解生成物の調査
- ii) セルロース系物質に或る程度重点をおいて、有機物間の相互作用、その他の有機物を含め、マトリックス材(セメント)との相互作用
- iii) 有機物の放射線分解と、その化学的影響
- iv) ガス発生及び放射性核種の易動化に関連するバクテリアの作用

研究の各段階での情報を交換することで、上の研究に従事するグループが励まされると思うが、この情報交換をさまたげるのは： a) 商業上の配慮(例えばスポンサーが民間のとき) b) 研究所間で研究の現況や計画を示すことに対する遠慮(一部は次のcにも共通している)。 c) 資金提供を期待した競争意識。 である。

下の表は、放射性廃棄物中に含まれる有機物（本文中に記載した）のうちポリマーの数種について、そのポリマー構造の繰返し単位と、分解生成物とを一覧表としたものである。

APPENDIX

SOME POLYMER STRUCTURES AND POSSIBLE DEGRADATION PRODUCTS

Name (Chemical name)	Repeat Unit 繰返し単位	Degradation Products 分解生成物
<u>CELLULOSE</u> セルロース	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \dots\text{CH} \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{CH} \quad \quad \text{CH} - \text{O} \dots \\ \backslash \quad / \\ \text{CH} \end{array} $	carboxylic acids, sugars, CO, CO ₂ , H ₂ O カルボン酸 砂糖 CO CO ₂ H ₂
<u>PVC</u> (polyvinylchloride) PVC	$ \begin{array}{c} \dots\text{CH}_2 - \text{CH} \dots \\ \\ \text{Cl} \end{array} $	HCl, smaller hydrocarbons HCl, 低分子量炭化水素
<u>POLYTHENE</u> (polyethylene) ポリエチレン	$ \begin{array}{c} \dots\text{CH}_2 - \text{CH} \dots \\ \\ \text{H} \end{array} $	H ₂ , smaller hydrocarbons H ₂ , 低分子量炭化水素
<u>*HYFALON</u> (chlorosulphonated polyethylene) ハイパロン	$ \begin{array}{c} \text{Cl} \quad \quad \text{SO}_2\text{Cl} \\ \quad \quad \\ \dots\text{CH} - (\text{CH}_2)_n - \text{CH} - (\text{CH}_2)_n \dots \\ (\text{Cl} : \text{SO}_2\text{Cl} = 35:1) \end{array} $	HCl, smaller hydrocarbons, SO ₂ HCl, SO ₂ 低分子量炭化水素
<u>*NEOPRENE</u> (polychloroprene) ネオプレン	$ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \dots\text{CH}_2 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 \dots \\ \text{(and other side-chain groups)} \end{array} $	HCl, smaller hydrocarbons HCl, 低分子量炭化水素
<u>LATEX</u> ラテックス (natural polyisoprene)	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \dots\text{CH}_2 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 \dots \end{array} $	CH ₄ , smaller hydrocarbons CH ₄ , 低分子量炭化水素

(* Trade name)

RB-8 US DOE Rep. NO. BNL-NUREG-32943 '83

低レベル廃棄物形態の安定性テスト

P.L. Picinlo 他 (Brookhaven 国立研究所)

NRCは 10 CFR Part 61 で B 級と C 級の廃棄物に対して 300 年以上にわたる構造安定性を要求している。

また、NRC は、廃棄物発生側向けに、手引きとして "Technical Position on Waste Forms" (TP) 「廃棄物固化体に関する技術的見解」を作成した。これによれば、廃棄物固化体は、上記 TP に記載された試験終了後もなお 10 CFR Part 61.56 に示された諸性質を保持していなければならない。例えば、圧縮強度は、試験終了後少なくとも 0.34 MPa 以上となっている。そこで、この TP に記された試験の中から、熱安定性と生物分解に対する抵抗性の二つを取り上げて、これらが試験方法として十分に適切なものかどうかを評価した。すなわち、以下の実験は、規定された試験法の妥当性を評価することを目的としている。

実験は原子力発電所の廃棄物を模擬した固化体で実施した。実験法の詳細等は引用文献3,4にしている(原報参照)。

模擬廃棄物として、蒸発缶濃縮物に含まれる硼酸と硫酸ソーダ、それに粒状と粉末状のイオン交換樹脂を選び、これら夫々をセメント、アスファルト、ビニルエステル-スチレン樹脂(VES)で固めて固化体を作成する。

試料の形状・寸法は圧縮試験の都合上 ASTM 39-27の要求に合わせた。熱安定性試験は、ASTM B553-79を基準とした。同一試料8ヶのうち4ヶを金属缶に封入し、熱安定性用とする。次の加熱・冷却サイクルを全試料について30回繰り返す。 $22 \pm 2^{\circ}\text{C}$ で1時間 $\rightarrow$ $60 \pm 2^{\circ}\text{C}$ で1時間(炉中) $\rightarrow$ $22 \pm 2^{\circ}\text{C}$ で1時間 $\rightarrow$ $-40 \pm 3^{\circ}\text{C}$ で1時間(冷凍庫中)。

生物分解試験として ASTM G21と ASTM G22の2つの方法を用いた。前者はカビ類、後者はバクテリアに対する抵抗性の試験である。試料は上記規模の固化体と、それから切り取った薄片で、それに ASTMの方法

で 微生物を成長させた。試料表面の淨化にはメタノールかエタノールを用いている。

圧縮試験はセメントの場合 ASTM C39を用いたが、アスファルトと VES では、軸方向 10% の変形時の荷重を見掛けの強度とした。

熱安定性試験で、アスファルト試料は変形して底面や容器との接触部で前かがみの形となり、硼酸のアスファルト固化体では、前かがみの形となった上、表面が劣化した。この変形は熱サイクルによるものと結論づける。

VES 固化体では見られなかったが、試片上に液滴を生じ、缶内面にも液体が凝縮していた。この液体は pH 5 以下を示すが、熱サイクルで放出される液体に大気中の CO_2 が溶解したものであろう。硼酸、硫酸ソーダ粉末状樹脂の VES 固化体試料では、容器の腐食が見られた。

試験後の試料について、圧縮試験を行い、熱サイクルは、アスファルト、VES いずれも圧縮強度に影響を与えない、との結果を得た。

生物分解試験について、アスファルトの場合も、Table III に示す。固化体表面では、硼酸以外はすべてカビ・バクテリアの成長が見られた。薄片でのバクテリアは固化体表面の場合と異なり、硫酸ソーダにのみ成長した。アスファルト固化体の表面と内部では分解され易さが異なる、と考えられる。

Table IV (次頁)はVESの場合である。バクテリアでの結果から、その成長に、廃棄物が影響を及ぼす可能性があることが察せられる。

セメント固化体の場合、カビもバクテリアも、成長出来たものは一つもない。

Table III
Results of Biodegradation Tests on Asphalt Solidified Wastes^a

Waste Stream	ASTM G21 ^{b,c}		ASTM G22 ^{c,d}	
	Form	Wafer	Form	Wafer
<u>Boric Acid</u>				
Initial Test	0 0 0	0	+++	-
Retest	NA	NA	+++	NA
<u>Sodium Sulfate</u>				
Initial Test	1 1 1	1	+++	+
Retest	0 1 1	NA	+++	NA
<u>Bead Resin</u>				
Initial Test	4 3 4	2	+++	-
Retest	1 1 2	NA	+++	NA
<u>Powdered Resin</u>				
Initial Test	1 2 2	1	+++	-
Retest	0 0 1	NA	+++	NA

^aNA means not applicable.

^bNumbers indicate observed fungal growth on specimen. 0 indicates no growth, 4 indicates heavy growth.

^cOne entry is given for each of the replicate specimens tested.

^d+ indicates that material supports bacterial growth; while, - indicates no growth.

分解後の圧縮強度を Table V に表示する。アスファルトと VES で試験前後に変化が見られない。セメントでは微生物活動が認められないから強度変化もないと考える。

Table IV
Results of Biodegradation Tests on VES Solidified Wastes^a

Waste Stream	ASTM G21 ^b		ASTM G22 ^c	
	Form ^d	Wafer	Form	Wafer
<u>Boric Acid</u>				
Initial Test	0 0 0	0	- + +	-
Retest	NA	NA	NA + +	NA
<u>Sodium Sulfate</u>				
Initial Test	2 1 2	2	+ + +	+
Retest	0 0 0	NA	+ + +	NA
<u>Bead Resin</u>				
Initial Test	0 0 0	0	+ + +	-
Retest	NA	NA	+ + +	NA
<u>Powdered Resin</u>				
Initial Test	0 0 0	0	- - +	-
Retest	NA	NA	NA +	NA

^aNA means not applicable.

^bNumbers indicate observed fungal growth on specimen. 0 indicates no growth; 4 indicates heavy growth.

^c+ indicates that material supports bacterial growth; while, - indicates no growth.

^dOne entry is given for each of the replicate specimens tested.

Table V
Results of Compression Testing of Solidified Wastes^a
(units MPa)

	Asphalt ^b		VES ^b		Cement	
	ASTM G21	ASTM G22	ASTM G21	ASTM G22	ASTM G21	ASTM G22
<u>Boric Acid</u>						
Test	0.61 ± 0.04	0.56 ± 0.05	11.4 ± 0.3	11.3 ± 0.4	26.4 ± 15	22 ± 18
Control	0.59 ± 0.04	0.54 ± 0.06	11.0 ± 0.1	11.0 ± 0.5	23.6 ^c	23 ± 9
<u>Sodium Sulfate</u>						
Test	0.47 ± 0.02	0.46 ± 0.07	11.0 ± 1	12.0 ± 1.	35 ± 8	8 ± 4
Control	0.44 ± 0.02	0.44 ± 0.04	10.2 ± 0.4	11.5 ± 0.5	40 ± 24	9 ± 2
<u>Bead Resin</u>						
Test	0.58 ± 0.02	0.60 ± 0.02	16.0 ± 0.1	16.5 ^c	27.5 ^d	ND
Control	0.59 ± 0.02	0.60 ± 0.01	15.9 ± 0.4	16.4 ^c	28.4 ^d	ND
<u>Powdered Resin</u>						
Test	0.77 ± 0.02	0.88 ± 0.02	13.6 ± 0.6	13.5 ± 0.5	ND	ND
Control	0.75 ± 0.01	0.88 ± 0.03	13.6 ± 0.4	13.4 ± 0.3	ND	ND

^aAverage and standard deviations of replicate samples are given. ND means no data.

^bCompressive strength was determined as the load at 10% axial deformation.

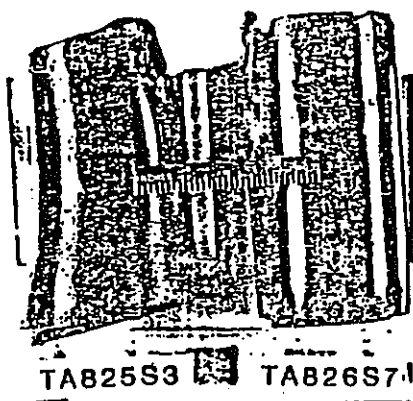
^cAverage of two results.

^dOnly one sample.

結論として、TPの熱安定性試験は、適切と思われる。
 生物分解の抵抗性は敏感な試験法で、生物分解され易い
 ものとそうでないものを区別するにはよいが、分解速度や
 程度についての知見が得られない。この試験に不合格の
 とし 10 CFR Part 61 の安定性要求を満たさないと考えず
 に、安定性に関する追加情報を、発生側は提出すべきである。

Fig.1 蒸発缶底硫酸ソーダ アスファルト固化体

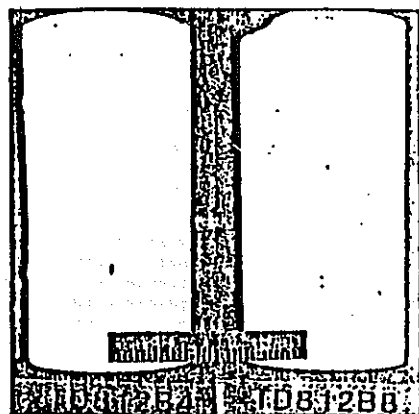
(左) サンプル Figure 1 (右) 標準試料



Typical test specimen (left) and control specimen (right) of asphalt solidified sodium sulfate evaporator bottoms.

Fig.2 蒸発缶底硼酸 VES 固化体

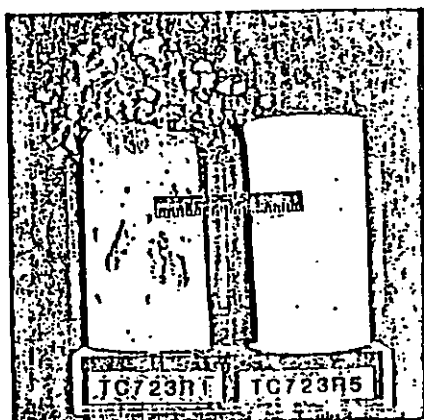
(左) サンプル Figure 2 (右) 標準試料



Typical test specimen (left) and control specimen (right) of VES solidified boric acid evaporator bottoms.

Fig.3 粒状イオン交換樹脂廃棄物セメント固化体

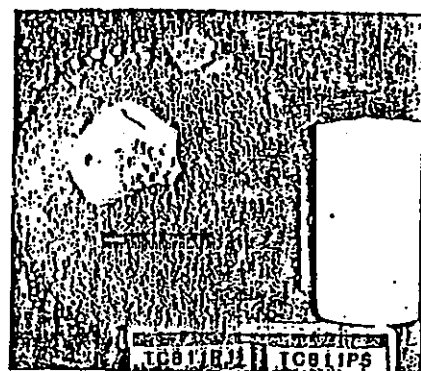
(左) サンプル Figure 3 (右) 標準試料



Typical test specimen (left) and control specimen (right) of cement solidified bead ion-exchange resin waste forms. Note: specimens were photographed top side down.

Fig.4 粉末状イオン交換樹脂廃棄物セメント固化体

(左) サンプル Figure 4 (右) 標準試料



Typical test specimen (left) and control specimen (right) of cement solidified powdered ion-exchange resin waste forms.

RB-9 US DOE Report No. CONF-8409115 '84

固化体試験方法の現状 Lawrock H (エジソン電研)

'83-12-27以降, 米国では新に設置される浅地層処分場は, NRCによる改正 10 CFR-Part 61の規制を受ける. この規制では, 適切な固化体の使用と処分場の安定性を求めている.

'83-5に NRCは固化体について BTP (Branch Technical position) を出版した. これは廃棄物を出すものへの指引書で, 内容は 10 CFR-Part 61 より厳しいものとなっている.

凝固プロセスとしては, セメント, タウバインダ, エンバイアローストン, ビキューナ, それに HICs (High Integrity Containers 高性能容器) を用いるプロセスが許容されるものとされているが, 固化体の安定性を裏証できる試験結果の提出を求めている.

安定性試験方法を表1 に示す.

なお, HICs については, 300年以上安定状態にあるよう, 設計・製造すること求めている.

NRCのBTPは, 学術的には有用であるが, 大部分は埋設

表1 固化体の安定性試験

試験項目	試験方法	規制値
① 圧縮強度	ANSI/ASTM C39 (セメント) ANSI/ASTM D1074 (ビチューメン)	$\geq 50 \text{PSI}$
② 照射特性	想定される最大レベルを照射 (最小 10^8 ラド)	照射後、①の圧縮強度を満足すること
③ 微生物劣化	ANSI/ASTM G21 (ポリマーの菌類に対する抵抗性) ANSI/ASTM G22 (プラスチックの耐バクテリア性)	$\geq 50 \text{PSI}$
④ 浸出性	ANSI/ANS 16.1	試料サイズは①と同じ
⑤ 浸漬	90日間以上の浸漬	$\geq 50 \text{PSI}$
⑥ 耐熱性	ANSI/ASTM B553 Section 3	試料サイズ、形状①と同じ。 $60^\circ\text{C} \sim 40^\circ\text{C}$ 30サイクル後 $\geq 50 \text{PSI}$
⑦ 含水量	ANS 55.1	$\leq 0.5 \text{vol}\%$ PH 4~11

サイトの条件(溝の状態など)を代表していないので、埋設廃棄物の世界では通用せず、固化体特性試験方法についての最評価が必要である。

RB-10 EUR-8663

低および中レベル放射性廃棄物固化体の特性評価

Sambell R A J (英国原子力局) 他

欧州原子力共同体の周接行動計画('80~'84)“放射性生廃棄物の管理と処分”行動No.1の下で、初年度に実施された研究結果の報告である。本研究には6つの国の10の研究室が参加している。

PWR, BWR, GCR および再処理からの廃棄物を含む代表的な10の固化体と各国に国心のある7つの固化体 (Table 1, 2 参照) が用いられた。固化媒体としては、セメント、ポリマーとビチューメン、およびガラスの3マトリックスで、固化体特性の保証の観点から、廃棄物-マトリックスの適合性、照射効果、浸出性、微生物侵食、膨張と収縮、時硬(経時変化)過程および熱効果などが調べられた。

計画の目的は、比較データ、予想のためのモデル化と基礎的なメカニズムについて理解を得ることにあった。

計画の中で、アスファルト固化体およびプラスチック固化体の固化に關する2つの計画の概要を以下に紹介する。

Table 1 The Reference Waste Forms

No.	Reference Waste Form	Lead Laboratory
1	BWR evaporator concentrates/cement or pozzolana cement	Casaccia
2	PWR evaporator concentrates/cement or pozzolana cement	Cadarache
3	PWR evaporator concentrates/polyester or epoxide	Cadarache
4	Ion exchange resin/polystyrene	Cadarache
5	Ion exchange resin/polyester or epoxide	Cadarache
6	Magnox fuel pond water sludge/cement	Harwell
7	Reprocessing concentrates/bitumen	Mol
8	Reprocessing concentrates/cement	Karlsruhe
9	Reprocessing sludges/bitumen	Cadarache
10	Incinerator slags	Mol

Table 2 Additional Waste Forms

No.	Waste Form	Lead Laboratory
11	Ion exchange resin/cement	Cadarache
12	Sodium sulphate/bitumen	Risø
13	Research centre concentrates/bitumen	Mol
14	Solid waste/bituminised cement	Cadarache
15	Research centre concentrates/bitumen	Cadarache
16	Ion exchange resin/bitumen	Cadarache
17	Ion exchange resin polyester or vinyl ester	Harwell

1. 微生物学的侵食ともの結果

— ビュートン固化体への土壤微生物の影響 Alexandre D (佛原子力局) —

1) 実験方法

生物的分化評価の通常の方法は、ビュートンに土壤中で見出される菌種の培養(菌)を接種する。具体的には、サンプルを不活性培地(生物学的活性の土壤から得た混合培養(菌)を接種し、栄養塩の液を絶えずスプリンクルした)、例えば砂中におく。

この方法の大きな欠点は、その影響が生物的分化よりはるかに大きく、生物的分化効果をすばやくおおってしまう浸出現象をもたらすことである。

そこで、長期間経て始めて現れるであろう分化現象を現出させるより、むしろ、現実の貯蔵所の条件に似せて、サンプルと接触する土壤中の生物学的活動をモニターする条件で試験するのが好ましいと考え、サンプルは、暗く恒温・恒湿に保たれたガラス槽中の生物学的活性の土壤中におかれた。

2) サンプル

テストした固化体は、不活性の模擬廃棄物固化体で、貯蔵の実際の条件を割り出し、自己放射による分解効果も考えて予め線照射が行われた。線量は貯蔵完了時の線量すなわち 10^9 ラド相当であるが、線量率 2.8×10^6 ラド/hr は廃棄物に含まれる核種のそれを大巾に超過している。

3) 土壌

実験の貯蔵サイト (La Hague) からのもので、砕岩質、結晶性で有機物に乏しく生物活性がほとんどない。この土に 1:1 で garden peat を加え、破碎、篩分 (15 mm mesh) して使用する。

4) 実験装置

20 L のガラス槽 (fig. 1) を使う。湿度を一定に保つため、底から 5 cm の位置にステンレスのグリッドを置き、木綿布でカバーし、槽底の水か毛細管でこの布に上がり、その上の土を湿めらせる。固化体は土の 9 cm の層におかれ、土で完全に覆う。

蓋には、水と空気泡を規則的に供給する管、好気菌のため空気を導入するタップ及びガスの抜け口または空気出口のため

3つの孔がある。好気のテストのためには、すべてのタップを閉き、槽の底と上の表面に空気を規則的に導入する。嫌気のためには、タップを閉じ、不活性雰囲気ガスがAgガスの規則的なペースにより保持される。

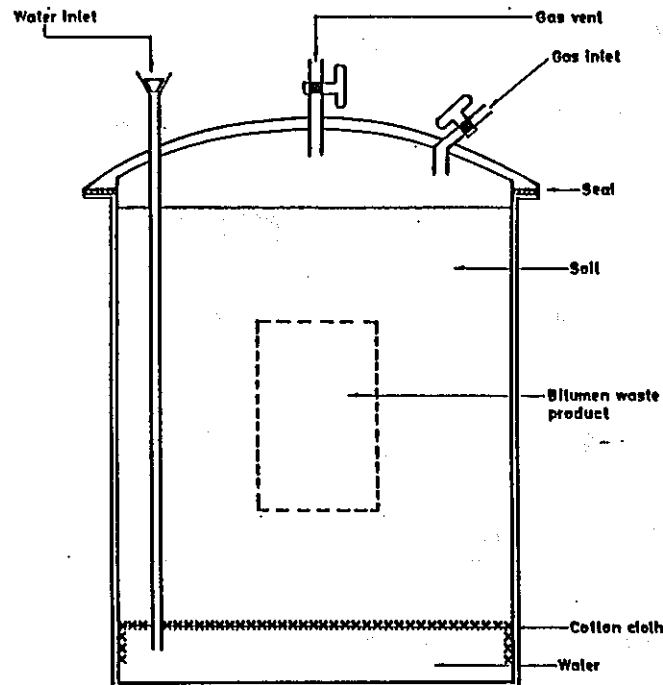


FIG.1 DETAILS OF GLASS ENVIRONMENTAL CHAMBER

5) 土壌の微生物学的分析

土の全部の生物学的 activity を評価するため、ATP (Adenosine triphosphate) の量を測定する。ATP は生きている有機体のエネルギーを貯蔵・輸送する分子で、生きている細胞に特徴的なものである。

特定の酵素、ルシフェリン^{注1)}ルシフェラーゼ^{注2)}に接触すると、ATP はそのエネルギーをフォトナーで測定される光子の形で放出する。

注1) 発光素 ルシフェラーゼの触媒作用の基質 注2) 発光酵素

Hagueの土壌と、それとPEATとの混合物についての分析結果を
次表に示す。

	La Hague soil	La Hague soil + peat
ATP, μmoles/g of dry matter	1.8×10^{-5}	2.4×10^{-5}
Total organisms	3.1×10^7	5.7×10^6
Number of organisms/g of dry matter		
Azotobacters	4.7×10^3	3.2×10^2
Clostridia	0.9×10^2	3.2×10^3
Nitrosating bacteria	93	191
Nitrifying bacteria	41	3.2×10^3
Ammonizing bacteria	4.6×10^5	5.7×10^5
Nitrate-reducing bacteria	4.7×10^2	3.2×10^4
Aerobic cellulolytic bacteria	-	-
Anaerobic cellulolytic bacteria	1.2×10^3	2.6×10^5
Fungi	1.0×10^4	1.3×10^4
Actinomycetes	7.2×10^5	6.3×10^6
Algae	-	-
Iron bacteria	-	-

かかる分解は、微生物が土のサンプルと接触し、固化体サンプルの
表面に発達してから6ヶ月にわたり繰返される。

2. 基礎的な浸出機構

— ポリマー中における核種の拡散 Tassigny C De (佛原子力局) —

この研究では、種々の熱硬化性樹脂マトリックス中における種々の核種の拡散係数の迅速決定法が開発されている。^{注3)}

1) 拡散セルの構造

熱硬化性樹脂中の拡散は非常に遅いため、ある時間内に有意の結果を得るには極端な薄膜をつくる必要がある。

フラットな膜の両サイトを異なる電解質濃度の溶液中に浸すと濃度の高い溶液から低い溶液へ膜を通しての電解質の通過速度が測られる。

薄膜は切削・研磨性およびモルディング性により作れるが、前者では min. 0.3 mm, 後者では 0.15 mm 厚の膜が得られる。

2) 拡散セル

Fig. 1 のように膜は膠むつける。セルの内容量は約 45 cm³。

トレーサ液を入れ、Pt 線を通したら、エポキシ接着剤でシールし、装置全体を leak-tight にするため Perspex disc のトップに厚さが

注) 拡散係数が判っている、経時とともに放出され易い核種の量が評価できる。

約2cmになるようにポリエステルを注ぐ。最後にセルをトレーサーの移動を測る溶液の中におく。

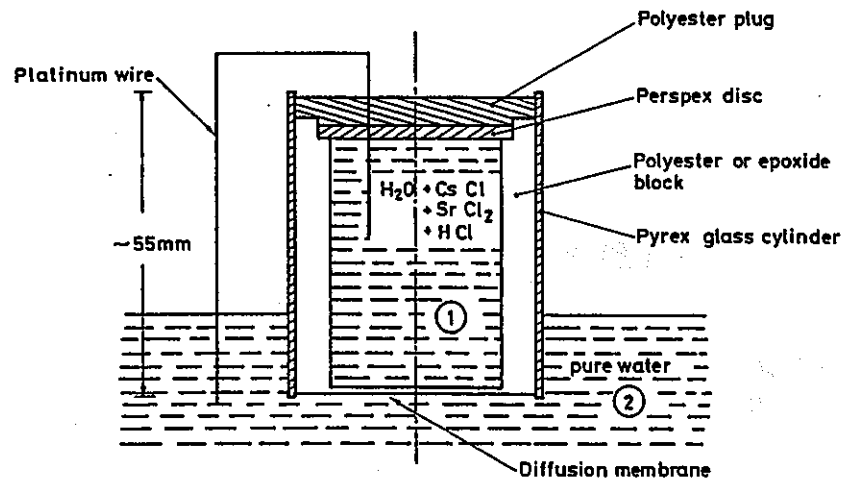


FIG.1 DIFFUSION CELL - ACCORDING TO REF. 22

3) 拡散係数の決定

Fig. 2, 3 は、ポリエステルおよびエポキシ膜を通して拡散する Cs^+ の量を示す。これらの樹脂中の Cs^+ の拡散係数は約 $7 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 、水の拡散係数は約 $3 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ である。

これらの結果は非常に長時間掛けて得られるものであるが、永続拡散システムからの1つのイオンの拡散係数はおおむねフickの法則に従う。Fig. 4 の θ_0 の値から、次の式より拡散係数 D を求めることができる

$$\theta = \frac{e^2}{6D} \quad e: \text{膜の厚さ}$$

$D \approx 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ で、膜厚 0.1 mm ならば実験期間は数百日も

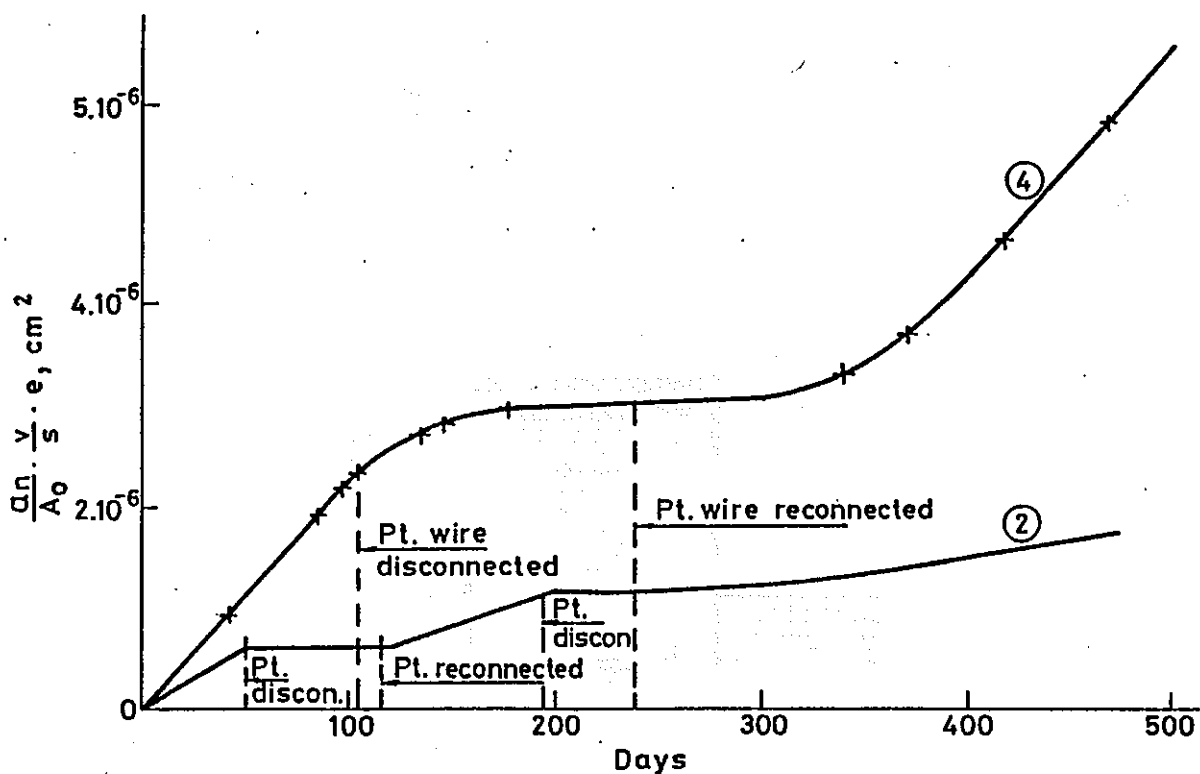


FIG.2 DIFFUSIVITY OF Cs FOR POLYESTER 4. NS 532 WALL THICKNESS=0.030 cm.
POLYESTER 2. NS 533 WALL THICKNESS=0.051 cm.
(ACCORDING TO REF. 22)

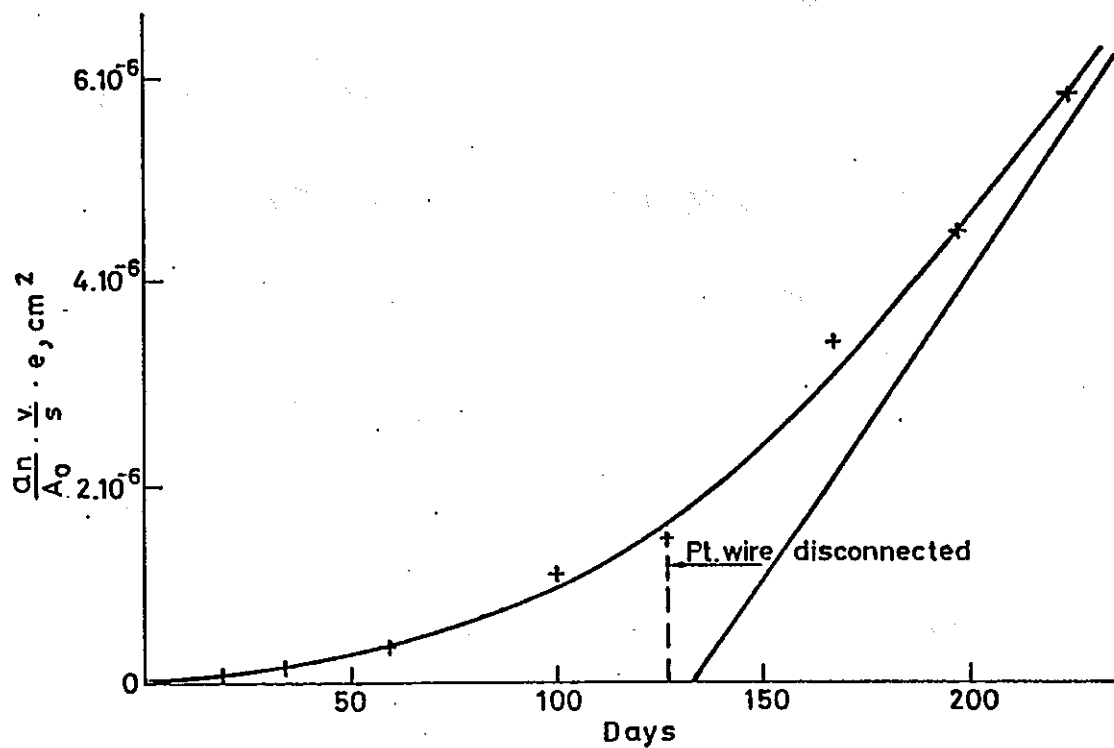


FIG.3 DIFFUSIVITY OF Cs FOR CIBA-GEIGY EPOXY {XF 431
XF 348} WALL THICKNESS=0.007 cm.
(ACCORDING TO REF. 22)

要する。Fig.3は膜厚70 μ mであるが、二の場合 C_s^+ の定常拡散速度は僅か200日で得られている。

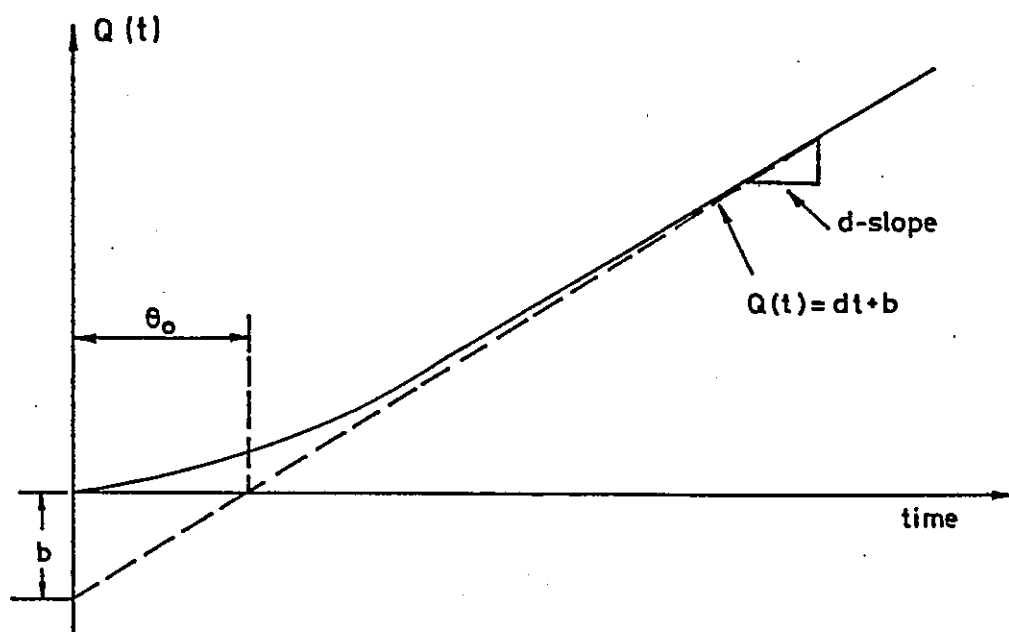


FIG.4 - ACCORDING TO REF. 22.

$$\theta_0 = \frac{e^2}{6D}$$

4. 低レベル放射性廃棄物管理における固化体 の耐候性等に関する情報

低レベル廃棄物固化体性能評価のためのフィールドライシター^{注1)}

設備 Walter MB 他 (バテルパシフィックコースウェスト研)

商用原子炉から出る低レベル廃棄物は、1962以降、認可された
浅地層埋設サイトにて処分されている。現在、3つのサイトがあり、
2つは乾燥した西部(ワシントン州リッチランド近くのハンフォード、
ネバダ州ビアッティ)、1つは湿った南東部(サウスカロライナ州バーン
ズビル)にある。低レベル廃棄物管理では、商用原子炉から出る
液状廃棄物を固化処理して、上記処理サイトのいずれかへ船
で運ぶのが現在一般的なやり方である。

浅地層埋設サイトにおける固化体の安定性を予見するには、
廃棄物の周囲の土壤液中の汚染物濃度についての知見が必要で
ある。この土壤液濃度は、通常、源泉項(source term)とされ、
固化廃棄物中の核種濃度、浸出液生成速度、浸出液中の溶解
化学種濃度、浸出液が土壤と接触するときに起る溶解反応及び
廃棄物の周囲の土壤中の水流速度のような要因によって定まる。

注1) 土壤中を透過する水を測定し、水に溶出した物質を測定する
装置

DOEは、浅地層埋設サイトにおける低レベル廃棄物(LLW)固化体の安定性を定量的に把握する研究計画をスタートさせている。

この計画の次のステップは、フィールドスケールの固化体の浸出テストを行うのに用いられるライシターターの建設である。ライシターターを用いると固化体からの放射性能の移動また移動に影響するファクターの測定も可能である。

本報告の目的は、DOEのLLW管理計画の一環としてPNLによってハンフォードサイトに建設されたフィールドライシターター設備の説明である。

1. 構造

フィールドライシターター設備は、直径4m 深さ4mの中央計測ケーソン回りに置かれた10ヶの直径1.8m 深さ3mの有底ライシターターより成る(Fig.3)。建設は'83年末に終り、計測は'84年から始まった。

中央計測ケーソンには、すべてのデータとサンプル収集装置があり、土壌と固化体の選択的サンプリングが出来るよう各ライシターター中のサンプリングポートにアクセス出来る。各ライシターターからの浸出液は中央ケーソンに集まり測定、サンプリングされる。

2. 計測設備

微気象学的計測のために、次の機器が設置されている。^(注)

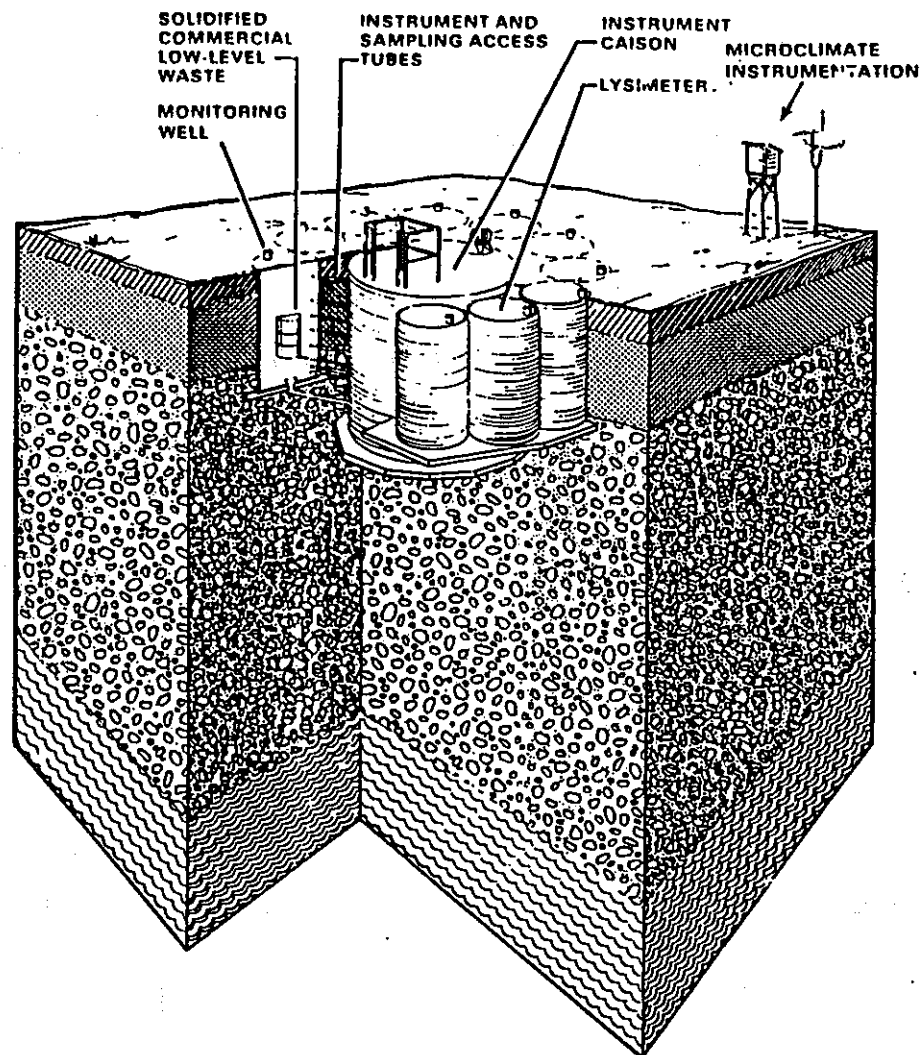


FIGURE 3. Conceptual Drawing of the Field Lysimeter Facility for the Special Waste Form Lysimeters-Arid Program

全天日射計 (短波太陽放射 $0.2 \sim 4.5 \mu m$)

サーミスター, 熱電対 (地表面上 $\sim 2m$ の伝熱)

風力計, 風向計 (風速, 風向)

湿度センサ (相対湿度)

乾湿球湿度計

フイニーターを通した水の物質移動の最大ファクターである

注2) 括弧内は被計測項目

サイトにおける周囲の降水量は tipping bucket rain gauge で測られる。

土壌物理の計測には、熱電対と湿度ブロックが設置され、熱および湿度勾配がモニターされる。他に suction candle (30cm 長さの porous ceramic tube) が、固相体の周りにおいて化学分析用の土壌-水サンプルを周期的に集める。

3. データ収集

モニタリングは、連続遠隔によるものと、フィールド技術者による現地データ収集の2つの方法で行われる。前者には2台の自記計測器が微気象学的・土壌物理学的数据を記録し、それを磁気テープ・自記計測器のメモリーに記憶しておいて、サイト外のコンピュータから電話線アクセスで逐時永久貯蔵化が計られている。

後者には、中性子線プローブによる湿度データ収集がある。

4. ベースラインデータ

ライシトータ中の土壌に關するものとしては、水分保持、導電率、粒度分布 (Table 2~4)、固相体に關するものとしては、

μ線スペクトロメータによる固化体パッケージ中の中性子測定—
固化体中の核種の濃度 (Table 5) がある。

TABLE 2. Water Retention Characteristics of the Field Lysimeter Facility Soils
(All samples packed to 1.6 g/m³ density; water content, cm³/cm³)

Sample	Saturation	Hanging Water Column					Pressure Plate		
		5 cm	10 cm	20 cm	50 cm	100 cm	100 cm	1020 cm	1530 cm
L1	0.465	0.463	0.457	0.249	0.073	0.071	0.10	0.048	0.043
L2	0.462	0.461	0.435	0.197	0.083	0.069	0.11	0.048	0.044
L3	0.389	0.386	0.368	0.144	0.088	0.072	0.09	0.049	0.045
L4	0.395	0.394	0.375	0.158	0.086	0.071	0.10	0.050	0.046
L5	0.389	0.374	0.363	0.153	0.082	0.069	0.11	0.050	0.046
L6	0.347	0.347	0.335	0.119	0.075	0.071	0.12	0.055	0.047
L7	0.397	0.389	0.382	0.145	0.089	0.077	0.08	0.045	0.044
L8	0.400	0.392	0.388	0.144	0.080	0.076	0.09	0.050	0.046
L9	0.409	0.405	0.397	0.209	0.097	0.081	0.09	0.051	0.049
L10	0.382	0.380	0.370	0.162	0.094	0.082	0.09	0.049	0.049

TABLE 3. Hydraulic Conductivities of the Field Lysimeter Facility Soils

Sample	Hydraulic Conductivity (cm/s)
L1	2.19E-03
L2	2.80E-03
L3	2.50E-03
L4	2.02E-03
L5	2.22E-03
L6	2.66E-03
L7	2.92E-03
L8	2.15E-03
L9	2.35E-03
L10	2.43E-03

TABLE 4. Particle-Size Analysis of the Field Lysimeter Facility Soils

Sample	Soil Type (%)		
	Sand	Silt	Clay
L1	90	9	1
L2	91	7	2
L3	91	7	2
L4	92	6	2
L5	93	5	2
L6	92	6	2
L7	93	5	2
L8	93	5	2
L9	95	3	2
L10	96	3	1

TABLE 5. Radionuclide Concentrations in the Waste Forms (mCi)

Lysimeter Number	Waste Type	Solidification Agent	^{54}Mn	^{60}Co	^{134}Cs	^{137}Cs
1	Boric acid concentrate	Masonry cement	0.0920	0.491 ± 0.055	6.0 ± 1.5	11.3
2	Evaporator concentrate	Portland Type III cement	4.2 ± 1.3	89.0	<10.0	14.6 ± 5.4
3	Evaporator concentrate and ion exchange resin	Portland Type III cement	7.0 ± 1.6	134.0	<7.4	37.8 ± 6.7
4	Evaporator concentrate and ion exchange resin	Vinyl ester-styrene	3.15 ± 0.95	111.3 ± 0.6	<12.0	<11.0
7	Boric acid concentrate	Masonry cement	0.100	0.545 ± 0.075	7.1 ± 1.8	13.2
8	Evaporator concentrate	Portland Type III cement	5.3 ± 1.3	90.4	1.53 ± 0.74	16.5 ± 5.4
9	Evaporator concentrate and ion exchange resin	Portland Type III cement	7.00 ± 0.63	154.0 ± 12.0	2.34 ± 0.27	19.4 ± 1.7
10	Evaporator concentrate and ion exchange resin	Vinyl ester-styrene	4.4 ± 1.0	131.2 ± 0.5	<6.3	<20.0

アスファルト表面に堆積した放射能の
風化作用と汚染除去 L. Warming (Risoe
National Lab., Denmark)

表面上に堆積した放射性物質による汚染レベルは半減期で示されるように或る速度で減少する。戸外ではこれに風化作用による浄化が加わり、また汚染除去手段をとることも出来る。その成否は、表面状態と放射性核種に依存している。

Galeによれば 土壌中のCs-137の風化作用は、次式で表わされる。

$$W(t) = A \exp(-\lambda_1 t) + (1-A) \exp(-\lambda_2 t)$$

Aは汚染の風化による移動・消失部分、 λ_1 は比較的短い半減期に相当する部分に対応し、 λ_2 は長期部分に対応している。

Ritchieは汚染したアスファルト表面での暴風雨の影響を調べた。アスファルト表面は、

30 $\mu\text{l}/\text{cm}^2$ の水を含むことが出来るので、3mm以上の降水量がないと、雨水が吸収されずに表面を流れる状態(以下ランオフ)にならないことも見出した。

Table 1 は デンマークにおける降雨強度である。表から雨が降ったとしても、3mm/h 以上の確率は、僅か3%に過ぎずランオフによる効果は期待出来そうにない。

原子炉事故を想定して、問題となる核種も

TABLE 1 : Precipitation intensities for the period 1970-1975, 1978. In total 61300 h. (Gy80).

Time (h)	Precipitation intensity (mm/h)	Percentage of precipitation time	Percentage of total time
1(max)	21.4	0.02	0.002
3	> 16	0.07	0.005
5	> 15	0.11	0.01
6	> 12	0.14	0.01
10	> 10	0.23	0.02
13	> 9	0.29	0.02
16	> 8	0.36	0.03
21	> 7	0.48	0.03
34	> 6	0.77	0.06
44	> 5	1.00	0.07
67	> 4	1.52	0.11
131	> 3	2.97	0.21
287	> 2	6.5	0.47
814	> 1	18.4	1.33
4415	> 0.1	100	7.2
4128	< 2	93.5	6.73

Table 2 と 3 とに示した。Cs, Ru, Ba の寄与が大きい。

実験としては Rb-86, Ru-103, Ba-140 が適している。

ルビジウム-86 は セシウムと同族で挙動も非常に似
ている。半減期 18.7d、 γ 線放射定数、 $\Gamma = 0.05 \text{ R/hr m}^2/\text{Ci}$ ^{注1)}

である。Ru-103 は Ru-106 の第二世代で Ru-106 の代り

に用いる。39.4d, $\Gamma = 0.275$ 。Ba-140 の第二世代は

La-140 である。40.3d, $\Gamma = 1.170$ となっている。

TABLE 2 : BWR 2 - Event. Pasquill F, m, wind velocity 5m/s, deposition velocity : 2 cm/s. (Me81).

NUCLIDE	Dose contribution in %		
	0-7d	0-30d	0-30y
Ru-106	2	4	8
I-131	21	19	2
I-132	33	20	2
Cs-134	4	8	17
Cs-137	3	4	63
Ba-140	19	32	5

TABLE 3 : BWR 3 - Event. Pasquill D, wind velocity 10m/s, deposition velocity : 2 cm/s. (Me81).

NUCLIDE	Dose contribution in %		
	0-7d	0-30d	0-30y
Ru-106	3	7	21
I-131	5	6	1
I-132	69	54	9
Cs-134	2	4	13
Cs-137	1	2	49
Ba-140	5	10	2

注1) γ -exposure constant ; γ 線放射定数

実験条件として まず 試験の対象としたアスファルト地域
の特性について述べる。 Fig.1は Riso 半島の一部であ
る。実験は1-4の番号を付した地域で行い、アスファルト
敷設後の至過年数は Table 4 (次頁)の通り 1週間から
24年までと中がある。 No.1はビルの隣接地、2と3とは広い
開放地、4は10 m 木立の並木道で、また、2は駐車場、

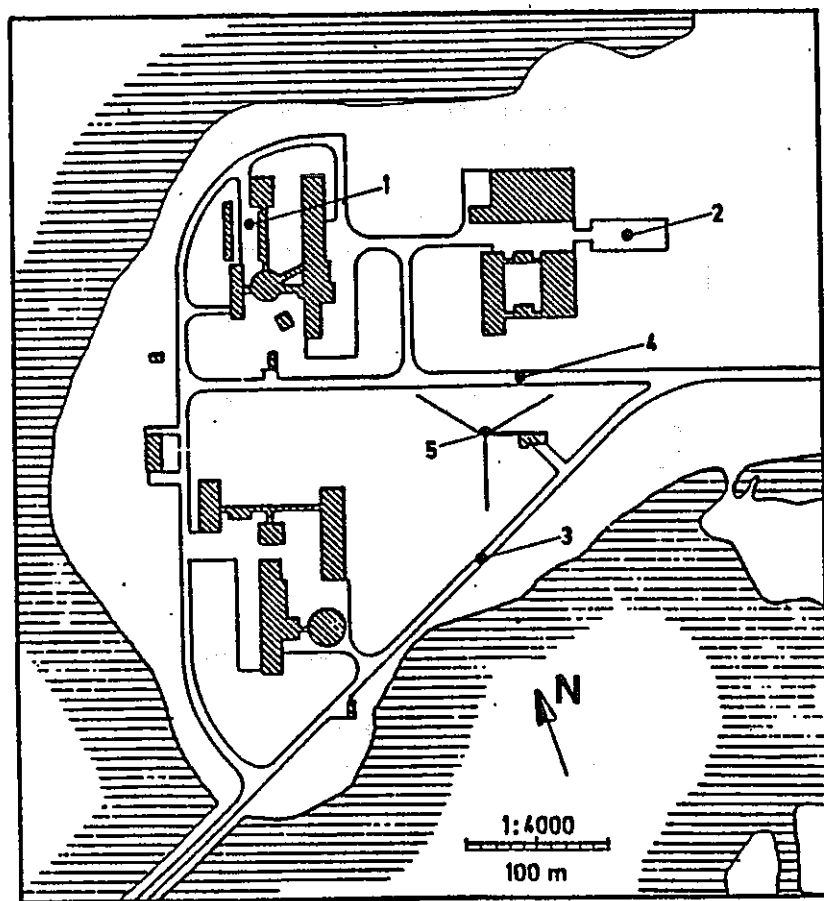


FIG. 1.: Map of Riso's peninsula with the experimental areas indicated (1-4). 5 is the meteorological tower from where all meteorological data are obtained.

3,4は道路である。道路の最大勾配は 3×10^{-3} ラジアン、路傍に水が流れるように湾曲している。

気象条件、特に降雨については既に Table '1' として掲げた。種々の条件下での実験とするため、模擬堆積物の散布も2年間全期間にわたって行った。

Table 5 の No.4 は氷雪を伴う冬期の実際条件で実施したものである。

乾燥あるいは降雨条件での堆積をシミュレーションすることは、非常に難しい。放射性物質も水に溶かし、それをアスファルト表面に、 1 l/min の水量 (1mm の降水量に対応) で散水したところ、濡れたがランオフは起らなかった。この方法は実際の乾燥下あるいは降雨下での堆積いづれとも云えないが、2,3日後の状態はどちらにも相当している。

TABLE 4 : Age of asphalt areas.

Area no.	Age
1	20y
2	3y
3	24y
4.1	24y
4.2	1w
4.3	1y

汚染変化の追跡のために、 γ 線放射定数を測定した。
汚染地域のアスファルト上に5~8ヶの点で目印を
つけ、その点上1mの位置で測った。

測定頻度は核種、天候その他の実験条件に
依存した。測定機器による誤差を限定するため、異
なる2つの機器で同一点の測定をした。天候のデータ
は実験地域に近い Risø 測候所から入手した。

得られたデータについては次のように考えている。
汚染地域の面積は $3 \sim 10 \text{ m}^2$ で、測定はすべて真上
で行っている。exposure rate の減少はそのものの崩壊
移動・消失とによると見做す。この移動・消失は表面
でのラジオフ、表面への浸透または再浮遊であら
う。アスファルト中に入り込むと、アスファルト
が放射能を遮蔽して exposure rate は予想より速かに低
下すると推測した。

風化と汚染除去法の研究が主目的であるが、
汚染地域を通過する交通の影響にも注意を払うこと

も重要である。

Table 5 に 全実験結果も 実験の年代順で並べた。

Gale の式で用いる 平均値の計算では 10 日以下の実験も除外した。移動・消失部分と風化半減期との関係も Fig 2 (次頁) に示す。移動・消失部分の大きい地域での風化半減期

TABLE 5 : Results of weathering and fire-hosing.

Exp. no.	Area	Nucl.	Weathering			Fire-hosing	
			Removed %	Observ period d	Tw d	Removed %	Age d
1	1	Rb86	67	5	3	25	21
2	2	Rb86	60	27	21	-	-
3	3	Rb86	32	54	70	11	25
4	4.1	Rb86	66	22	14	-	-
5	2	Rb86	29	2	4	60	2
6	4.2	Rb86	22	2	6	-	-
7	3	Ru103	57	19	15	-	-
			30	35	50	-	-
			-	-	-	20	137
			22	30	75	20	30
			35	65	95	25	65
8	3	Rb86	-	-	-	5	179
			18	50	200	15	21
			19	30	100	21	28
			27	30	65	-	-
			14	37	187	5	37
		Ba140	12	24	140	16	24
			14	10	49	7	10
			14	10	49	9	10
			8	4	33	40	4
			20	32	70	-	-
9	3	Rb86	44	8	37	50	8
			0	22	-	-	-
			7	8	76	30	8
			17	18	66	-	-
10	4.3	Rb86	-	-	-	-	-

Average removed 29% ± 18%

Average half life Tw 79d ± 55d

は短く、何もなかった地域ではほとんど移動・消失が起っていない。

Table 6 と 7 (何れも次頁) は、データも地域と核種に分けて分析したもので、道路表面への依存性は見られるが、核種への依存性は予想外に小さい。Gale の式の常数として、 $A = 0.29 \pm 0.18$ 、及び $\lambda_1 = 8.8 \times 10^{-3} / d$ を与えると $T_w = 79 d \pm 55 d$ となる。但し、比較的短期間の実験では長期風化(第2項)はわからないので、長期風化による半減期は Gale の 23 年に等しいと仮定している。

雨は 風化にとって最も重要な要因である。

3 mm/R 以下の軽い雨は、主としてアスファルト表面

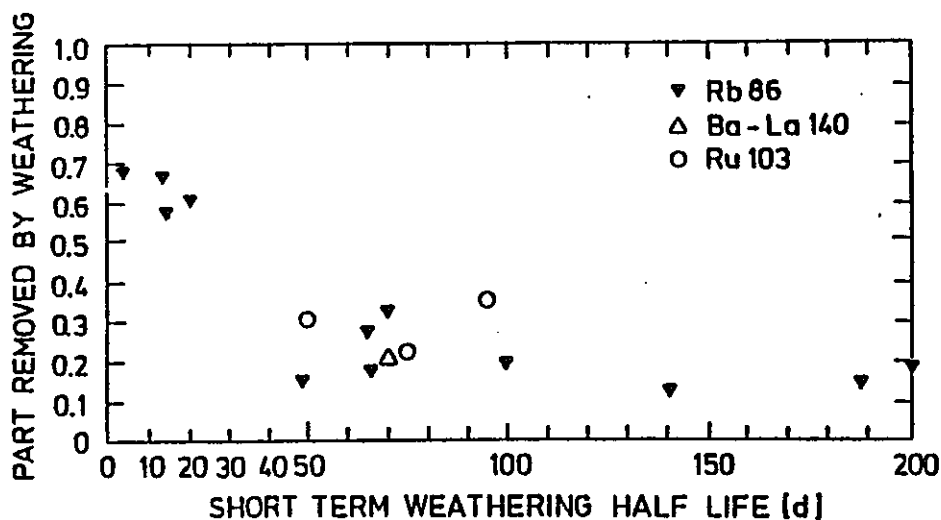


FIG. 2.: Weathering efficiency plotted against the weathering half-life.

での化学反応をたすけるが表面から殆ど何も移動させない。しかし汚染後間もなく強い雨(20^{mm}/h以上で計3mm以上)が降ると、放射性物質は15%程度除去される。Table 8にNo.3 (Fig.1)地点での強雨

TABLE 6 : The weathering half lives dependence of nuclides and asphalt areas, (d), $\pm$ experimental deviations; in bracket : number of observations.

Area	1,2,4.1, 4.2,4.3	3	All
Nuclide			
Rb86	29 $\pm$ 25 (4)	107 $\pm$ 61 (8)	81 $\pm$ 63 (12)
Ru103	-	73 $\pm$ 18 (4)	73 $\pm$ 18 (4)
Ba-La140			
All	29 $\pm$ 25 (4)	96 $\pm$ 53 (12)	79 $\pm$ 55 (16)

TABLE 7 : The weathering efficiency dependence of nuclides and asphalt areas, (removed activity in %), $\pm$ experimental deviations; in bracket: number of observations.

Area	1,2,4.1, 4.2,4.3	3	All
Nuclide			
Rb86	50 $\pm$ 22 (4)	19 $\pm$ 7 (8)	29 $\pm$ 20 (12)
Ru103	-	27 $\pm$ 7 (4)	27 $\pm$ 7 (4)
Ba-La140			
All	50 $\pm$ 22 (4)	21 $\pm$ 8 (12)	29 $\pm$ 18 (16)

TABLE 8 : Effect of a heavy rainshower. The areas are listed according to their relative position on road "3".

Nuclei	Removed(%)	Age(d)
Ru103	10	50
Rb86	11	13
Rb86	15	6
Ru103	7	15
Ru103	15	10
Rb86	15	27

Average removed: 12%

による汚染除去効果を例示した。

汚染経過日数の異なる6地点についてのデータは、明らかに汚染除去が起っていることを示している。

汚染地域での風や交通は放射性物質を浮遊させる。これを調べるため汚染地域の風下の地点を含め、数箇所の大気試料を採取した。検出されたRbの量は極めて小さく($10E-10$ Ci/m³以下)、従って再浮遊は放射性物質の移動には殆ど影響がない。RisoのHealth Physics Departmentの実験も同様のことを確かめている。

実測と計算との比較で、放射性物質が表面に滲透するのを確かめることは出来なかったのど、表面での移動だけが起ると仮定するのが合理的である。

交通はそれ程遠くまでとはいかないが、道路沿いに物質を移動させる。汚染道路地域通過直後及び100m、1000m通過地点での靴、自転車及び自動車タイヤの汚染レベルを測定した。靴と自転車タイヤでは100m、自動車タイヤでは1000m

地点で汚染は見出されなかった。また、この道路での汚染の広がりも調べたところ、通行の下流側5～10 mに、或る程度の汚染が見られるが、30 m地点では、ほとんど見出されなかった。従って、車等の移動に伴って、持ち出される分と、持ち込まれる分とが埋合せになり、交通による物質の移動は余り重要でないことになる。さらにまた、交通による汚染の広がり、天候、道路の表面状態および堆積後の時間経過に依存するところが大きい。

汚染除去のため 種々の方法を試みたが、消火ホースによる注水が最も有効かつ現実的であることがわかった。注水は集中ビームのCホースを用い、地域の広さに応じて、例えば7 m中の道路に対しては3本のホースで交互に注水した。水量は200 l/min. 清掃速度は100 および200 m/hである。

結果はTable 5 (既出) 第3欄に表示されている。汚染後注水迄の経過期間と除去率との関係もFig. 3 (次頁) に示した。

Rb-86の注水による除去量は、主として堆積から注水迄の時間に依存しているらしい。これはFig.2の風化半減期と除去率との関係と対応し、Rbとアスファルト間で、Fig.2の場合と同じ化学反応が起ったことによるものである。

Ru-103に対する注水効果は、汚染経過期間に関わりなく、3つとも約20%の除去率である。第2回目の注水も効果がない。

Ba-La-140の場合、Rb以上に動き易いと思われるが、実験はただ1回だけであり、観測結果のバラツキが大きく結論が出せない。

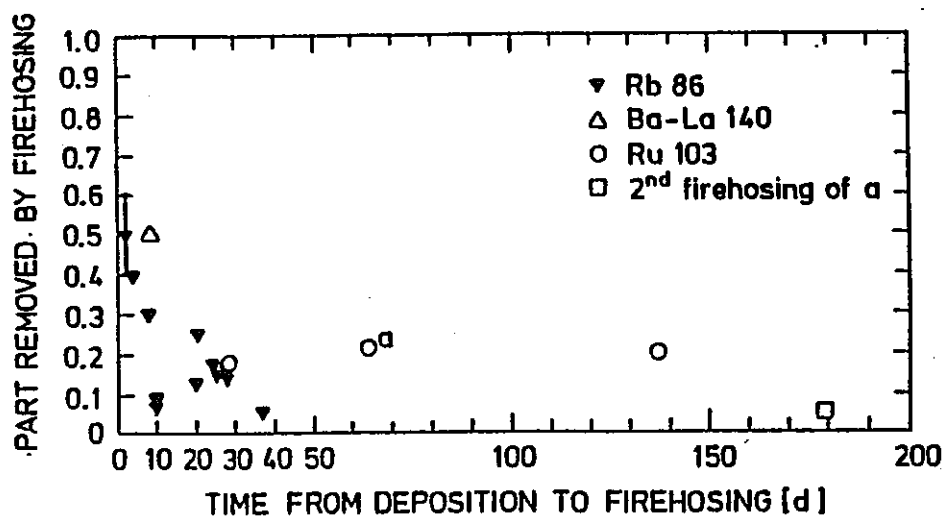


FIG. 3.: Efficiency of fire-hosing plotted against age of contamination.

カリ肥料にイオン交換によるRb除去の改良を期待して4地域でその水溶液を散布した。しかし濃縮に関する効果も、風化の促進も見られなかった。

家庭用掃除器で真空掃除を実施した例があるが、有力な除去法とは考えられない。

以下に結論をまとめる。

原子炉の事故で放射性物質が放出されアスファルト表面に堆積した場合、それらは物理的な崩壊よりも風化のために速かに消失するであろう。風化による移動・消失量は雨期で60%以上であるが、堆積後、乾燥状態では5%以下で殆ど移動・消失しない。

風化の半減期は、堆積時非常に多雨の時期であれば、きわめて短かく、乾燥している時期では長い。風化の計算は、通常次式で表わされる。

$$W(t) = A \exp(-\lambda_1 t) + (1-A) \exp(-\lambda_2 t)$$

この実験でAは約30%、短期半減期は凡そ80日、あるいは $\lambda_1 = 3.2/\text{年}$ と見積られる。 $\lambda_2 = 7.5 \times 10^{-3}/\text{年}$

注2)

は文献から得られる。

消火ホースによる注水は、特にルビジウム(セシウム)に対して効果があり、数週間至過後よりも堆積直後の方がよい。

実験結果によれば、ルビジウム/セシウムは数週間至過するとアスファルト表面にかなり強く結合するが、バリウム/ランタン及びルテニウムは表面と化学反応していないようで動き易い。

注2) Gale, H.J. et al: Weathering of Cesium-137 in Soil. Nature
201 (1964) 257

コンクリート表面にたい積した放射能の
風化作用と汚染除去 L. Warming (Risoe
National Lab., Denmark)

ウェザリングとは、ここでは天候、交通、通常の道路掃除のような戶外条件の作用によって、汚染表面から(放射)線量が減少することを意味している。

以前アスファルト道路上に沈降した核分裂生成物に関する一連の実験を報告した(Warming 82)。

かなり以前に Galeらは土壤中のCs-137のウェザリングについての観測結果から、exposure rateを

$$X(t) = X(t=0) \cdot \exp(-\lambda t) \cdot W(t)$$

と表した。ここで $\exp(-\lambda t)$ は放射性核種の崩壊、

$W(t)$ はウェザリング関数で、 $W(t) = A \cdot \exp(-\lambda_A t) + B \cdot \exp(-\lambda_B t) + \dots$,

$A + B + \dots = 1$, λ_A, λ_B は夫々 $A, B, \dots$ に対するウェザリング崩壊定数である

長期実験が不可能の場合の適切な方法はウェザリング

を短期と長期との2つに分けて扱う。 $A+B=1$ とし、 λ_A だけ求める。 λ_B について Gale は土壌中の Cs の λ_B が約 $7 \times 10^{-3}/\text{年}$ であることを見出しているが、これは「エザリング」半減期でほぼ100年に相当する。これから記述する実験でも λ_B を決めることは出来ない。事故の成行をしらべる場合には、Gale の値を用いても、 $\lambda_B=0$ としてもよい。

1983年から1984年にかけて2組の実験を行った。どちらも汚染地域は Fig.1 の4ヶ所である。第1回目(実験番号)

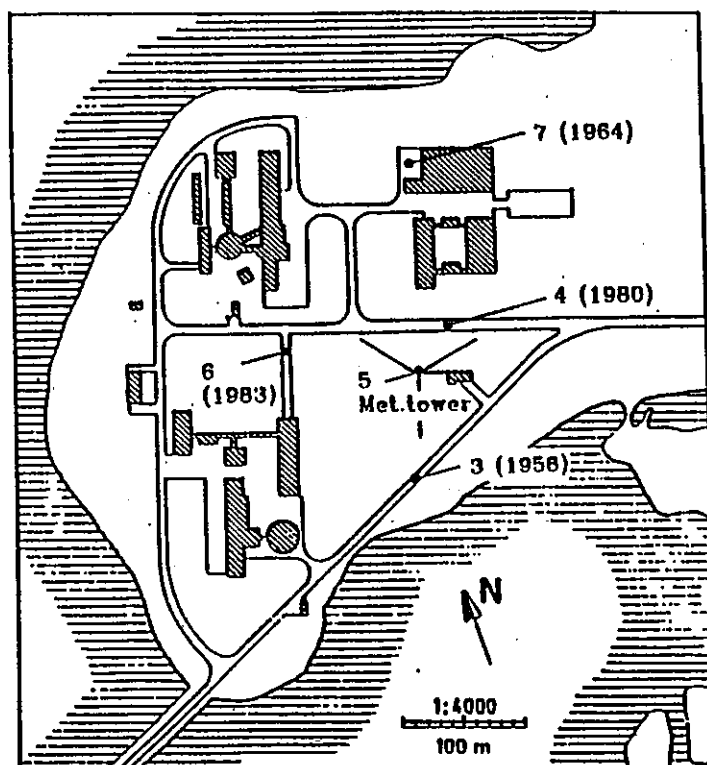


Fig. 1. Map of the Rise peninsula with the experimental areas indicated. 3 and 4 are asphalt roads (old and new, respectively), 6 is a new concrete road, 7 is an old concrete loading area and 5 is the meteorological tower from where we obtain information about precipitation.

11a-d) は、ほとんど交通のない新・旧コンクリート表面、および適度の交通量がある新・旧アスファルト表面で行った。第2回目の実験(12a-d)は、2つの新しいコンクリート表面と、古いコンクリートとアスファルトの表面で行った。この組合せで、まずルビジウム(Rb)およびセシウム(Cs)のコンクリート上と、アスファルト上とのウエザリングの差の評価が出来る。

実験法は基本的に前報(Warming 82)と同じで、汚染物質も Rb-86 を用いた。線量測定は道路上 1m の定位置で、始めの数週間は週5回、その後は週1回測った。線量の測定値にバックグラウンドと Rb-86 および Cs-137 の崩壊による補正も施し最初の汚染線量との比をとる。

Fig. 2-9 は 相対線量で示してある。No. 11 は僅か 72 日間の実験で、この期間内に短期ウエザリングは終了しないことがわかったので、No. 12 では、線量がバックグラウンドに殆ど 接近する迄期間を延長した。

測候所の降雨データを、Fig. 2-9の下欄に示した。2つの実験期間の降雨状況に共通している点は、最初の30-40日間、雨が殆どないことである。

既報の実験(Warming 82)では汚染は比較的表面に固定されていたが、今回は多少異なっている。非常に古い道路の11dと12d以外では幾分強い雨が降り始めると、線量比は明らかに減少した。

Table 1 に線量の減少と風化定数を示すが、測定値を統計的に処理するには少な過ぎる。

Exp. Area No.	Surface No.	Material	Age of Surface y	"A" Short term Weathering Fraction	Weathering Half life d	λ_A Weathering Constant d^{-1}
11a	6	Concrete	0.1	>.25	205	$3.4 \cdot 10^{-3}$
11b	7	Concrete	19	>.35	140	$5.0 \cdot 10^{-3}$
11c	4	Asphalt	3	>.60	60	$12 \cdot 10^{-3}$
11d	3	Asphalt	27	0	"	0
12a	6	Concrete	1	.54	107	$6.5 \cdot 10^{-3}$
12b	6	Concrete	1	.60	100	$6.9 \cdot 10^{-3}$
12c	7	Concrete	20	.40	84	$8.3 \cdot 10^{-3}$
12d	3	Asphalt	28	0	"	0

Table 1. The observed dose reductions and short term weathering half lives. The area numbers correspond to those given on fig. 1.

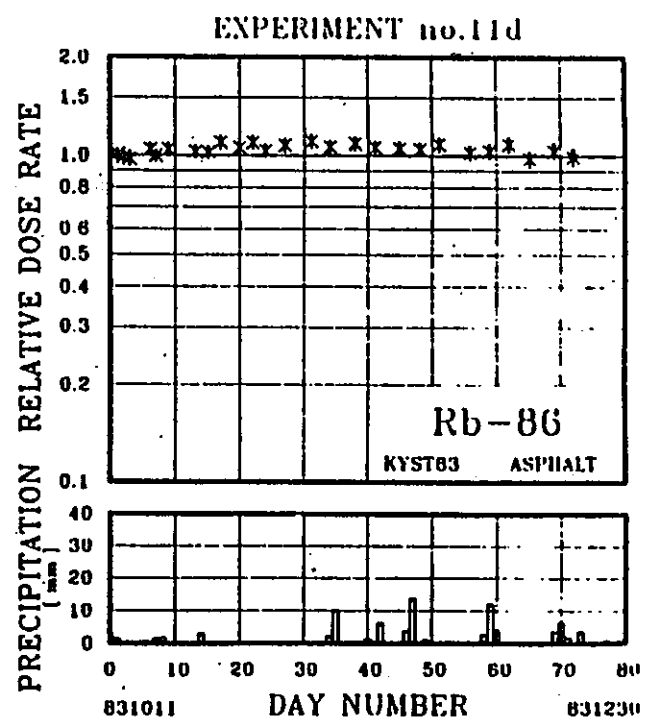
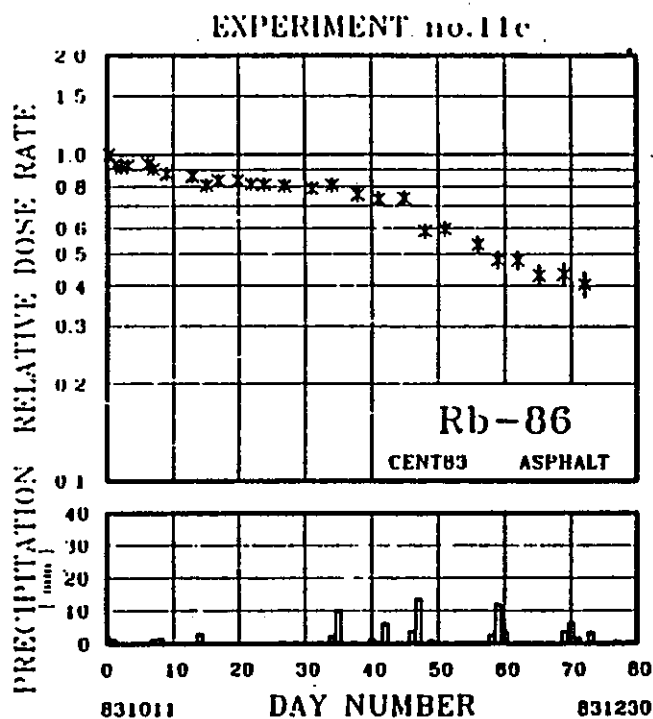
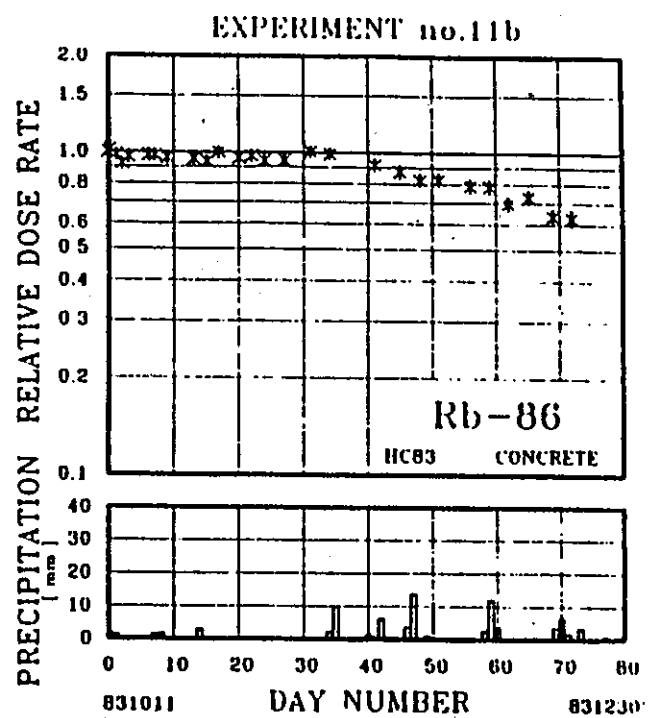
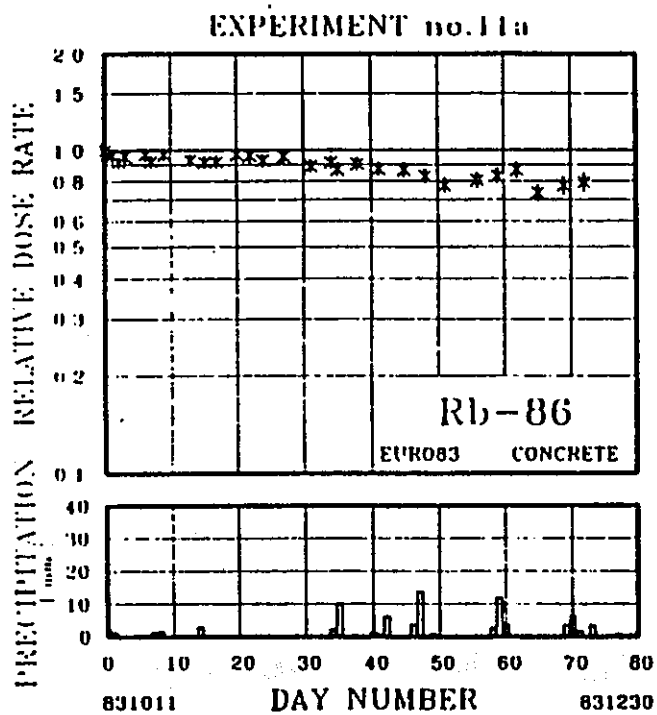


Fig. 2-5. The change in the relative dose rate due to weathering $W(t)$, as obtained in the first set of experiments (october to december 1983). Each figure shows the data for one area together with the rainfall in the observation period.

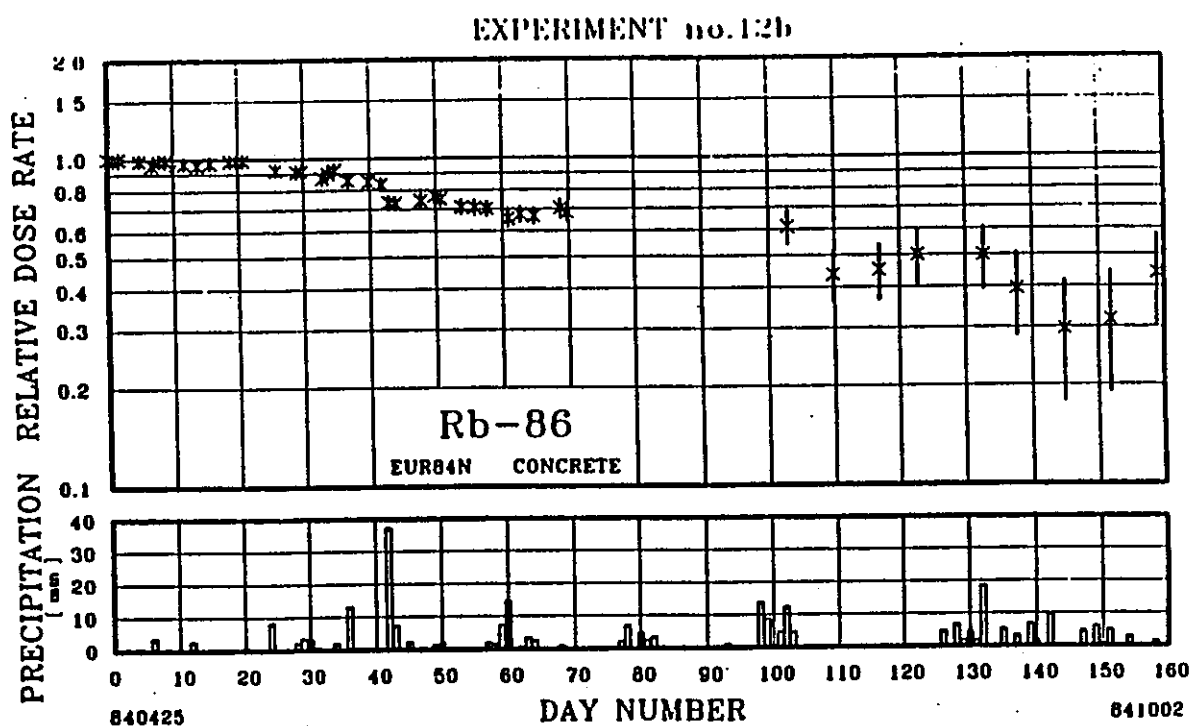
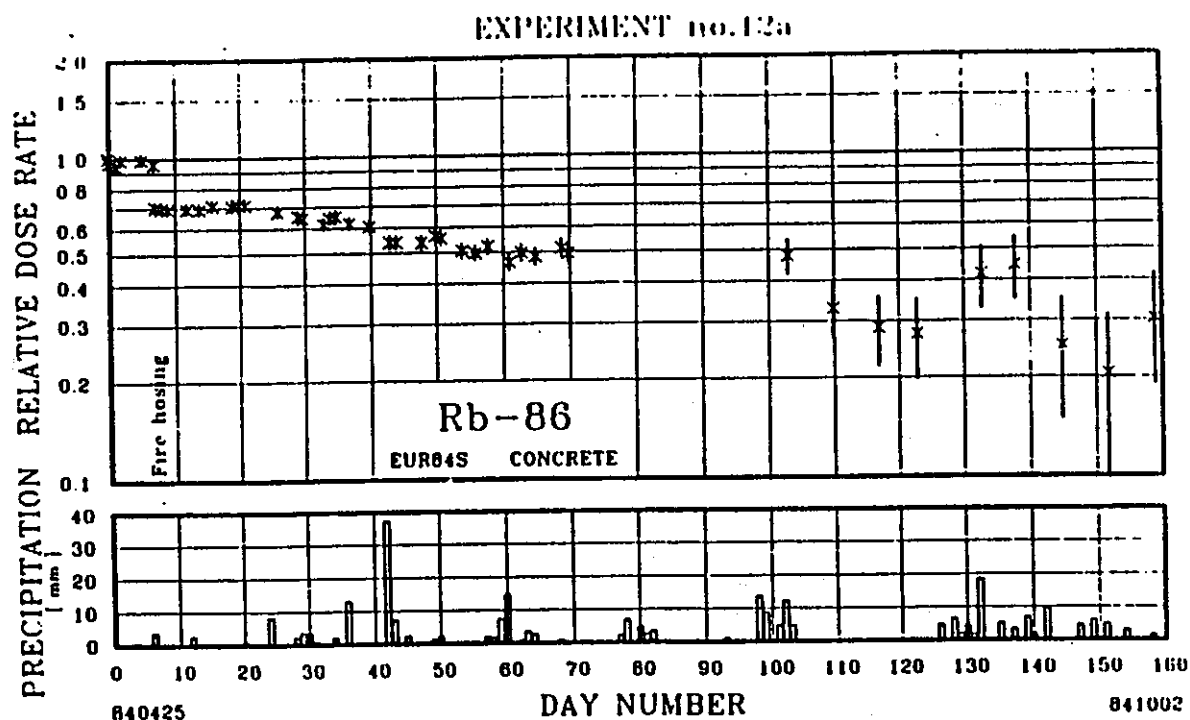


Fig. 6-7. The change in the relative dose rate due to weathering, $W(t)$, as obtained in the second set of experiments (April to October 1984). Each figure shows the data for one area together with the precipitation in the period. In experiment 12a the area was firehosed on the seventh day.

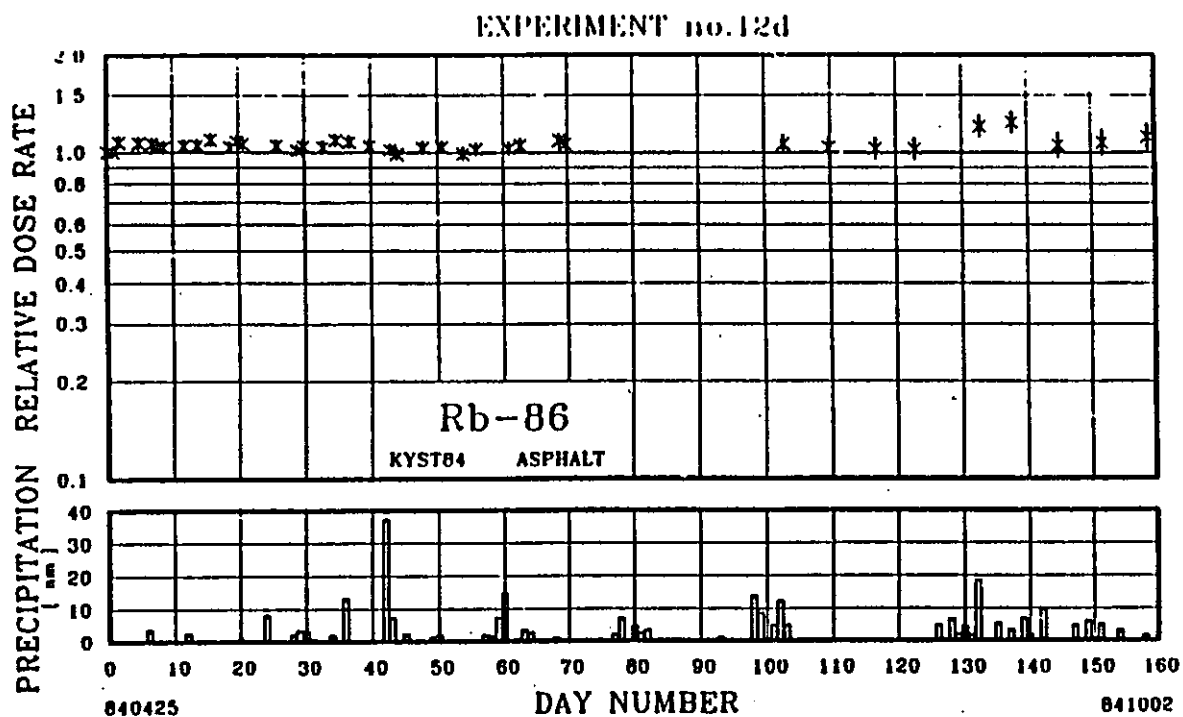
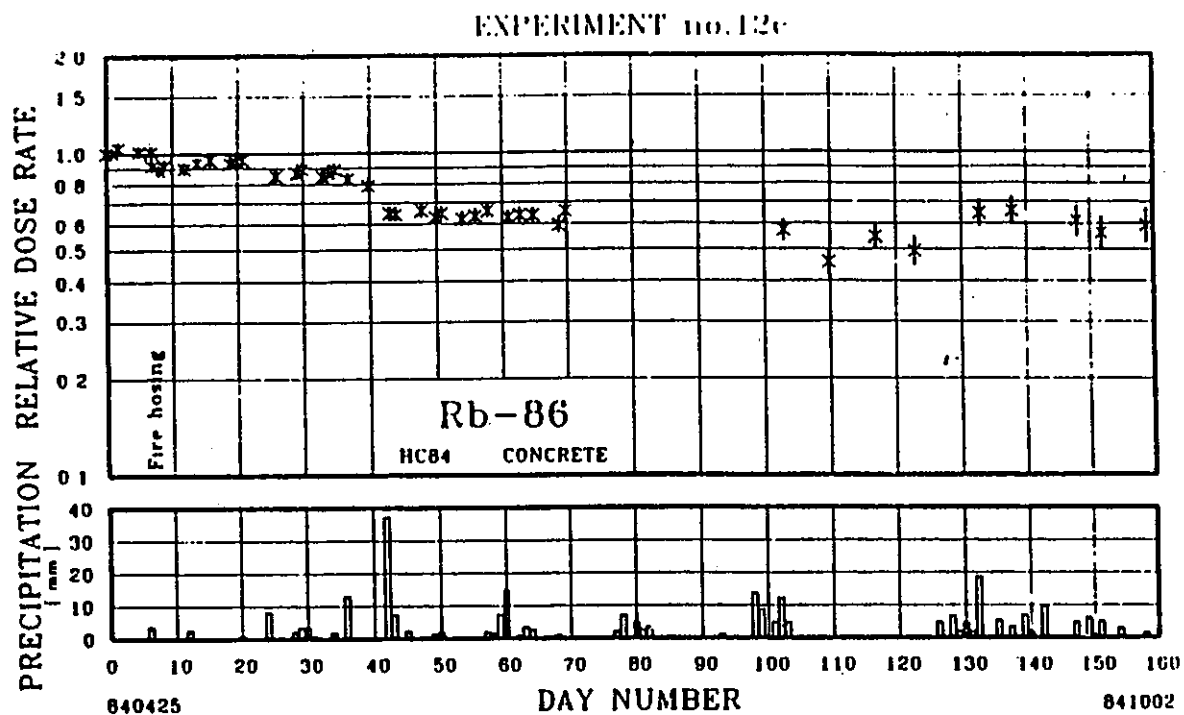


Fig. 8-9. The change in the relative dose rate due to weathering, $W(t)$, as obtained in the second set of experiments (April to October 1984). Each figure shows the data for one area together with the precipitation in the period. In experiment 12c the area was firehosed on the seventh day.

コンクリート2地域に対して、消火ホースによる注水で汚染の除去を試みた結果を線量減少としてTable 2に示した。Table 1の12aと12bを比較すると、A係数とウェザリング定数(λ_A)との数値は、夫々非常に近い。これは12aの注水が、その後のウェザリングに何等影響しなかったことを示している。

結論は、次のようになる。先行の一連の実験同様、今回も結果の変動が大きく、しかもデータはコンクリートでわずかに5個、アスファルトでは3個であることから、結論をまとめるには慎重にならざるを得ない。新コンクリート表面は、新アスファルト表面同様、古いものよりも汚染物質をはじく性質に富む。1年経過のコンクリート

Exp. no.	Area no.	Age of Contamination	Decontamination Factor
12a	6	7d	1.3
12c	7	7d	1.1

Table 2. Results of Forced Decontamination by Firehosing.

注1)

は、最大で60%が100日の半減期で"ウェザリング"により取り去られた。新アスファルトの場合、半減期60日で60%が除かれる。

古いコンクリート表面(11bと12c)は、相応する古いアスファルト表面(11dと12d)よりもA係数が大きい。後者は全く"ウェザリング"の徴候を示さない。消火ホース注水によるコンクリート表面汚染の強制除去は、非常に効果的であるとの結果は得られなかった(線量減少25%以下)。しかし、注水はその後の"ウェザリング"に影響を与えない。これは多分コンクリート表面の水が、アスファルトの場合と異って、表面とRbおよびCs間の化学反応を助長しないためと思われる。

注1) 原文は以下のとおり。half lifeを半減期とするに止めた。

For 1 year old concrete a maximum of 60% of the contamination is weathered away with a half life of 100 days. For young asphalt 60% is removed with a half life of 60 days

5. あとがき

各種データベースを用いた機械検索及びそれらに引き続くマニュアル抽出の結果、①アスファルト及びプラスチックの微生物分解等に関する一般情報については17件、②同材料の耐候性等に関する一般情報については34件、③アスファルト固化体及びプラスチック固化体の微生物分解並びに④同固化体の耐候性についてはそれぞれ15件と7件、計73件の主要技術情報が収集できた。①項のうち、微生物以外の生物による侵食等に関するものは2件のみであった。

主要情報も内容別にみると、①及び②項については、プラスチックに関するものが、③および④項については、アスファルト固化体に関するものが多い。

なお、固化体の長期的健全性については、評価するに十分なデータが整備されておらず、評価方法も未だ確立されていないように思われる。

付 録

1. アスファルト及びプラスチックの微生物分解等に関する一般情報

(1) Aラング情報

C80213368

B-1 合成高分子の生分解

Biological degradation of synthetic polymers.

KÜSTER E (Univ. Giessen, FRG)

B612A (0570-4898) Appl Polym Symp NO.35 PAGE.395-404 '79

(J) (A1) (EN) (USA) (表 1参 61)

可塑剤,安定剤,染料及びその他の添加物は微生物の攻撃に弱い,高分子と微生物の化学的,物理的作用の関係を広く検討。微生物,菌,バクテリアのあらゆる種類はプラスチック表面上で成長し,望ましくない害を与える

C88192864

B-2 可塑化PVCの生物分解とその防止

The biodeterioration of plasticized PVC and its prevention.

BESSEMS E (Akzo Chemie America, NJ, USA)

C979B J Vinyl Technol VOL.10, NO.1 PAGE.3-6 '88

(J) (B2) (EN) (USA) (写真 3表 2参 4)

微生物は標題重合体(I)中の可塑剤を炭素源として使い,水や酸素のような好都合な生育条件があると成長が促進される。浸出実験に用いた水の温度はI薄膜表面でのかびの成長速度に明らかに影響する。可塑剤はタイプによりかびの作用の受けやすさに差があり,数種の群に分類できる。薄膜表面での微生物中ではかびが優勢。Iの製造時に添加する殺菌剤は防かび作用を持たねばならない。10,10'-オキシビスフェノキシ素(II)は防かび性が大きく,非常に低濃度でも薄膜表面でのかびの成長を防ぐ。IIの膜表面へのマイグレーションは,主として,薄膜製造時の処方で決まる。IIの推奨使用量はIの用途に応じて決めるべきである

YH02050K (678.019.3/.6)

可塑化; ポリ塩化ビニル; 微生物分解性; 軟質材料; 可塑剤; 水; 酸素; 増殖; 成長促進; 温度依存性; 薄膜; 高分子膜; かび; 成長速度; 殺菌薬; 防腐剤; 殺菌作用; 成長阻害; 物質移動

J79071794

B-3 プラスチックの分野における微生物による障害の実態について I I

井上真由美 (井上微生物災害研)

F500A ポリマーダイジェスト VOL.31, NO.6 PAGE.42-50 '79

(J) (B2) (JA) (JPN) (写真10参 2)

1) 材質別の微生物災害の現状, 2) 微生物災害の防止対策に関して紹介。1) はA1はく, A1はくと紙・プラスチックのはり合せ材, アクリルコーティング材・接着剤・コーキング剤, シリコン樹脂, エポキシ樹脂, フタル酸樹脂, ポリアミド樹脂, アルキド樹脂などについて解説。2) は殺菌剤の応用について, 留意事項と, 使用実例, 菌のこわさを説明

NK020500 (678.019.3)

微生物分解性; 劣化; アクリル樹脂; シリコン樹脂; エポキシ樹脂

C79112835

B-4 可塑化PVCの生物分解に及ぼす土中微生物の影響 (全訳)

Effect of soil microorganisms on the biological degradation of plasticised PVC.

WOLKOB ER Z, GYARMATI I, FARKAS P

D216B Int Polym Sci Technol VOL.5, NO.4 PAGE.70-73 '78

(J) (A1) (EN) (GBR) (写真 4表 3参 37)

軟質PVCをベースとする合成物質の耐生物安定性は特定の可塑剤, 安定剤の添加量に依存した。耐土中バクテリア性を高めるためには可塑剤と安定剤の選定が重要であると強調 原報 Muanyag Gumi (ハンガリー) 14 (10) (77)

NK020500 (678.019.3)

ポリ塩化ビニル; 微生物分解性; 可塑剤; 安定剤; 土壌微生物

C85022523

B-5 微生物システムとそのポリマへ及ぼす効果の評価

Biological systems and assessment of their effects on polymers.

RYSÁVY P, BRODILOVA J, POSPISIL J
(Czechoslovak Academy of Science)

D216B (0307-174X) Int Polym Sci Technol VOL.11, NO.5 PAGE.T.19-T.22 '84

(J) (B1) (EN) (GBR) (参 23)

土壌、水、廃棄物および大気中に存在する好気性、嫌気性微生物が合成有機高分子化合物の分解や劣化に及ぼす効果を、温度、湿度、大気成分などの条件の下で考察した。また、ポリマの劣化の状況を観察する方法、ポリマの構造と劣化のしやすさについて概説

YH02050K (678.019.3/.6)

好気性菌；嫌気性菌；水；土；大気；廃棄物；高分子反応；微生物分解；劣化；温度依存性；水分依存性；湿度；成分；化学組成；分子構造；文献展望；プラスチック

#0002 J88111831, L88301254

B-6 ノウサギのヒノキ食害に対するアスファルト乳剤の忌避効果について

原国弘 (愛媛県林試)

Z694A (0288-3740) 森林防疫 VOL.37, NO.8 PAGE.145-149 '88

(J) (A1) (JA) (JPN) (写真 2表 6参 12)

愛媛県東予市河之内のヒノキ林において、アスファルト乳剤のノウサギに対する忌避効果の試験を行った。対照区の食害率77.6%に対し、処理区は7.1%で、忌避効果は顕著であった。対照区では複合食害率が高かったのに対し、処理区では単一食害率が高かった。幹の地際切断は対照区のみでみられた。葉害は全くなかった

FF02010T (634.0.1/.2)

ウサギ；ヒノキ；忌避作用；野生動物；食害；アスファルト乳剤；薬害；苗木；鳥獣害；鳥獣駆除剤

(2) Bランク情報

C81083529

B-7 ポリ塩化ビニルの可塑剤の生物分解

Биоразрушение пластификаторов в ПВХ.

R206B (0554-2901) Plast Massy NO.12 PAGE.13-15 '80

(J) (A1) (RU) (SUN) (写真 3参 4)

ポリ塩化ビニル中の各種の低分子量ポリエステル,高分子量ポリエステル系可塑剤の微生物分解性を検討した。エヤータンク中でのポリ塩化ビニル中の可塑剤の微生物分解性の順序はそれら可塑剤の移行性と一致する。微生物に対する栄養性は低分子量ポリエステルより高分子量ポリエステルの方がすぐれているが,移行性は低分子量ポリエステル>高分子量ポリエステルなので,ポリ塩化ビニル中の可塑剤の微生物分解としては低分子量ポリエステル>高分子量ポリエステルとなる

YH05050F (678.049.1/.6)

ポリ塩化ビニル; 可塑剤; ポリエステル; 高分子剤; 微生物分解性; 移動; 重合体; 添加剤

[マイグレーション; 重合体用添加剤]

C85082795

B-8 ポリマの光化学分解と表面の微生物分解

Photochemical degradation and biological defacement of polymers - I.

GABRIELE P D, GEIB J R, PUGLISI J S, REID W J (Ciba-Geigy Corp., New York)

C596B Polym Sci Technol VOL.26 PAGE.61-70 '84

(C) (A1) (EN) (USA) (写真 3参 10)

スチレンターポリマ,ポリプロピレン,熱可塑性ウレタンフィルムについて,0.5%のビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニル)セバケートや2(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール等の光安定剤を用いて,フロリダで4年間ほど太陽光暴露した。表面が光分解されなくなり,そのため微生物の繁食も防げた

YH05040U (678.048)

安定剤; 酸化防止剤; 耐光性; 太陽光; 曝露試験; 光分解; 微生物分解性;

抗微生物作用; ABS樹脂; ポリウレタン; ポリプロピレン;

プラスチックフィルム; 表面性状; 紫外線吸収剤; 重合体; 添加剤

ピペリジン誘導体/1; 脂肪族カルボン酸/1; カルボン酸エステル/1;

ベンゾトリアゾール誘導体/2; フェノール誘導体/2

[重合体用添加剤; 第二アミン; 第三アミン]

C84232695

B-9 エポキシポリマ表面の微生物による破壊

Разрушение поверхности эпоксиполимеров микроорганизмами.

ЗАЙЦЕВ Ю С, БОБРОВ О Г, СТРОГАНОВ В Ф, ШОЛОГОН И М, КУНИН В И

R206B (0554-2901) Plast Massy NO.5 PAGE.26-27 '84

(J) (A1) (RU) (SUN) (参 7)

120~200° Cでイソメチルテトラヒドロ無水フタル酸,ルイス酸型潜在触媒硬化させたビスフェノールA型エポキシ樹脂の30×30×0.2cm試験片をPseudomonas55%, Bacterium15%, Bacillus10%, Sacrina2%, Funqi imperf13%からなる腐生微小植物を2~3g/l含む暴気タンクに60日浸せきした。その間グリセリン,フェノール,N,Pを含む栄養液を添加し,全体のpHを7~8.5に保持し,一定量の空気を吹込んだ。20日後の目視では一枚のみに表面汚染がみられたが,比色計による機器測定ではすべての表面に微生物による異常がみられた。しかし厳密な評価には自動化を行って,微生物も単一種を使用した長時間試験の必要がある

YH02050K (678.019.3/.6)

エポキシ樹脂; 微生物分解性; 浸せき試験; 表面性状; 破壊; 微生物汚染;

C84292769, K84101182

B-10 光酸化ポリアルキレンの微生物分解性

Biodegradability of photooxidized polyalkylenes.

CORNELL J H, KAPLAN A M, ROGERS M R
(U.S. Army Natick Research & Development Center,
Massachusetts)

C467A (0021-8995) J Appl Polym Sci VOL.29, NO.8 PAGE.2581-2597 '84

(J) (A1) (EN) (USA) (写真10表 5参 24)

代表的なポリオレフィンフィルムを,石英水銀アーク,けい光灯,キセノンアーク,太陽光を含み種々の強度とスペクトル分布を有する光源からのUV照射に暴露した。暴露されたフィルムはポリエチレン,ポリプロピレン,増感ポリエチレン。オリゴマ分を高分子量重合体から分離し微生物学的に検討。オリゴマ分は微生物の成長をささえたが,高分子量重合体は最小の成長を与えるか成長を与えなかった。ポリオレフィンの光酸化分解はそれ自体微生物による漸進性攻撃を誘引しなかった。重合体中に最初から存在するオリゴマは光酸化で生成したものにより増大した。これらのオリゴマは重合体マトリックスから分離時に成長をささえた

YH01020W (678:628.4)

分解性高分子; 微生物分解性; 高密度ポリエチレン; ポリプロピレン; 光酸化; 光分解; オリゴマ; 分子量分布; プラスチックフィルム;

C86042899

B-11 エポキシポリマのバイオ劣化 文献紹介

Биоповреждение эпоксиполимеров (обзор) .
СТРОГАНОВ В Ф, МИХАЛЬЧУК В М,
БОБРОВ О Г, БИЧУРИНА Н А
R206B (0554-2901) Plast Massy NO.11 PAGE.32-34 '85
(J) (B1) (RU) (SUN) (参 45)

エポキシ樹脂は接着性,耐食性,シーリング性等の特徴のため幅広い用途に使用されているが,使用条件下での生物学的および非生物学的劣化要因のうち,特に水と微生物(バクテリア,菌)の影響が重要である。特に比較的高温,高湿,大量の有機物ちりの存在する熱帯地区での使用時に劣化が激しい。既存の文献からみるとエポキシ樹脂のバイオ劣化は複雑な物理-化学および生物学プロセスで,種々の環境要因に影響される。重要なものは有機物分解生成物,微生物の生活排出物とそれらの樹脂への吸着であり,ポリマ初期構造と微生物生活排出物の吸着,構造変化とそのメカニズムの関係を明らかにする事である

YH02050K (678.019.3/.6)

エポキシ樹脂; 微生物分解性; 劣化; 反応機構; 文献展望; レビュー;
熱帯試験

C86012712, K86011200

B-12 工業と医学における合成ポリマの生分解知見の利用

Use of knowledge of biodegradation of synthetic polymers
in engineering practice and medicine.

POSPISIL J, BRODILLOVA J, RYSAVY P
(Czechoslovak Academy of Sciences)

D216B (0307-174X) Int Polym Sci Technol VOL.12, NO.6 PAGE.T.79-
T.82 '85

(J) (B2) (EN) (GBR) (参 16)

合成ポリマの生分解についての知識の応用についての解説。生分解によるポリオレフィン・PVC廃棄物の処理,炭化水素ポリマの生物分解抵抗性の非生物学的低下法,生分解性充てん剤による炭化水素ポリマの液化の促進,主鎖及び側鎖にヘテロ原子を含む生分解性合成ポリマ等の項目について述べた

YH01020W (678:628.4)

プラスチック; 微生物分解性; 高分子廃棄物; 生化学的廃棄物処理;
ポリオレフィン; ポリ塩化ビニル; 充填剤; 分解性高分子; 医用高分子
[機能性充てん剤]

J86031135

B-13 プラスチックの微生物抵抗性試験とその評価の重要性

井上真由美 (井上微生物災害研)

F500A (0386-3700) ポリマーダイジェスト VOL.38, NO.2 PAGE.68-72 '86

(J) (B2) (JA) (JPN) (写真 2参 4)

かび抵抗性試験法については各国で種々の規定が制定されているが、いずれも完全無欠とは言い難く、被試験製品、材料の使用目的、使用期間を確かめて、上記規定のすべてを実施し、判定するのが望ましい。上記の内、B S 2011 P art2.1. J. 1977の内容の要旨を紹介、説明

YH02050K (678.019.3/.6)

プラスチック; 微生物分解; 生物腐食; 耐食性; かび; 腐食試験; 試験片; B S規格; 培地; プリント基板; 黒色こうじ菌; Paecilomyces属; Penicillium属; Trichoderma属; 不完全糸状菌類; 抗かび作用 [Scopulariopsis属]

J86111306

B-14 プラスチックを侵すカビ I I 今後の重要課題について

井上真由美 (井上微生物災害研)

F500A (0386-3700) ポリマーダイジェスト VOL.38, NO.9 PAGE.82-87 '86

(J) (B2) (JA) (JPN) (写真 2)

プリント配線板に使用するエポキシ樹脂とガラス繊維積層板に発生するカビ, ポリエチレン製品などに発生するカビについての実例を紹介し, ソ連国家規格G O S T 9049-75による試験法, 井上微生物災害研究所創案によるカビ抵抗性試験法を述べ, これによる塗装面, プラスチック製品の試験法の実施およびその成果を説明

YH02050K (678.019.3/.6)

プリント基板; プリント配線; エポキシ樹脂; 積層材料; ガラス繊維; 強化プラスチック; 複合材料; かび; 微生物分解; ポリエチレン; G O S T規格; 耐食性; 腐食試験; Paecilomyces属; 黄色こうじ菌; 黒色こうじ菌; Chaetomium属; Penicillium chrysogenum; Trichoderma属

C88042761

B-15 可塑化PVCの微生物劣化とその防止

The biodeterioration of plasticized PVC and its prevention.

BESSEMS E (Akzo Chemie America, NJ, USA)

H492A Soc Plast Eng Annu Tech Conf VOL.45th, NO.45th PAGE.632-635 '87

(C) (A1) (EN) (USA) (写真 4表 2参 5)

屋根やプールライナなど水と接触する場所に使用されるPVCフィルムが、かびで攻撃されて侵される問題を検討するために、可塑剤の種類や温度の効果を調べた。PVC:可塑剤=60:40の配合で作った2種のフィルムを20°Cおよび45°Cの温度下で8週間さらし、かびの生長を調べたところ、45°Cの方が大きく、また可塑剤の8種類で生長の大きいものと小さいものに層別された。ついで防かび剤の使用が有効なことが認められた

YH02050K, YH05070B, YH07100Z (678.019.3/.6, 678.04 OTHERS, 678.743)

可塑化; ポリ塩化ビニル; 軟質材料; 微生物分解; 屋根材; 水泳プール; 被覆材; プラスチックフィルム; 可塑剤; かび; 温度依存性; 防かび加工; 抗かび薬

K88052299

B-16 実験室及び野外の土壌-植物系におけるビス(2-エチルヘキシル) [^{14}C] フタラートの運命

Fate of bis(2-ethylhexyl) [^{14}C] phthalate in laboratory and outdoor soil-plant systems.

SCHMITZER J L, SCHEUNERT I, KORTE F
(Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH
München, Neuherberg, DEU)

C251A (0021-8561) J Agric Food Chem VOL.36, NO.1 PAGE.210-215 '88

(J) (A1) (EN) (USA) (写真 1表 5参 55)

PVCの可塑剤として繁用される標題の化合物(I)の ^{14}C 標識物の、種々の実験室と長期間の野外条件下における物質収支、土壌中の移動性、分解と変換、及び作物中への取り込みについて調べた。植物による取込みは少ない。土壌中でIは容易に CO_2 にまで分解される。変換生成物としてはフタル酸及びフタル酸モノ2-エチルヘキシルが生成

SB05040W (614.7 OTHERS)

ポリ塩化ビニル; 高分子可塑剤; 微生物分解; 土壌微生物; 農作物; 植物; 取込; 農薬代謝; 農薬代謝産物; 炭素14; 放射性トレーサ法; 土壌汚染
フタル酸/1; カルボン酸エステル/1; ヘキサノール誘導体/1

#0001 E88220207

B-17

マイクロカプセル化防鼠剤を応用した新防鼠電線

小原秀雄，金光谷和彦（三菱電線工業）

G953A (0285-6204) 生産と電気 VOL.40, NO.7 PAGE.30-34 '88

(J) (B2) (JA) (JPN) (写真 7表 3参 6)

最近完成されたマイクロカプセル化防鼠剤を電線に適用して従来品の改良を検討し，新防鼠電線を開発した。防鼠剤として従来からシクロヘキシミド（CHI）が用いられて
いるが，CHIは単独では熱安定性は良いが，PVCと共存すると極端に熱安定性が低下するので，カプセル化されたCHIをPVCに混入したものを被覆した。詳細を報告した

NA05020S (621.315.1/.3)

電線；鳥獣害；防災；ネズミ類；混和剤；ポリ塩化ビニル；マイクロカプセル；

ケーブル；食害

シクロヘキシミド/1

2. アスファルト及びプラスチックの耐候性等に関する一般情報

(1) Aランク情報

J84011098

W-1 熱可塑性プラスチックの機械的特性の経時変化 VI 衝撃値の経年変化について 2

小林政治郎, 植村幸生 (大阪工技試)

F250A (0472-142X) 大阪工業技術試験所季報 VOL.34, NO.3 PAGE.172-184 '83

(J) (A1) (JA) (JPN) (写真14表 3参 5)

紫外線などの影響を受けない暗所で, 試料を温度+40° C, +20° C, 0° C及び-20° Cの4条件下で保存した6種類の熱可塑性プラスチック (PVC1-1, PVC1-3, PP, ABS, HIPS, PC) について, その衝撃特性を5年間にわたり測定し, 各種衝撃値の経年変化をしらべ, 結果及び特徴について検討を行った

YH02050K (678.019.3/.6)

耐久性; 年変化; 耐寒性; 低温強さ; 低温試験; 熱劣化; 衝撃強さ;

低温脆性; ポリ塩化ビニル; ポリプロピレン; ABS樹脂; ポリスチレン; ポリカーボネート; 引張強さ; 高温強さ; HIPS

C84022328, S84010323

W-2 アスファルトテスト結果の相関

Asphalt tests are correlated.

DARK W A (Walters Assoc., Mass.)

D303A (0018-8190) Hydrocarbon Process VOL.62, NO.9 PAGE.104-105 '83

(J) (B2) (EN) (USA) (写真 3表 1参 17)

アスファルトの針入度は低分子量含有量と相関関係にあり, 軟化点は高分子量含有量と関係づけられることを指摘。空気吹込みアスファルトの好ましい耐候性はアスファルト中の飽和化合物とアスファルテンとの比が2~3のアスファルトである。アスファルトのタイプ分析は液体クロマトグラフィーにより, 分子量はゲル浸透クロマトグラフィーで決定出来る

YF02020X (665.6.004.12)

アスファルト; 分子量; 含有量; 化学組成; 相関; 軟化点; 吹込; 空気;

耐候性; 比率; 液体クロマトグラフィー; ゲル浸透クロマトグラフィー; 針入度試験; 試験

脂肪族炭化水素/1

C84112806

W-3 可塑化,ブレンド,強化によるエポキシ重合体の変性

Modification of epoxy polymer by plasticizing, blending, or reinforcing.

FELDMAN D, CORIATY E (Concordia Univ., Canada); BLAGA A (National Research Council of Canada)

C467A (0021-8995) J Appl Polym Sci VOL.29, NO.2 PAGE.515-531 '84 (J) (A1) (EN) (USA) (写真17表 2参 15)

エポキシ重合体 (EP) をDBP, PVC, PVAの添加,及びガラス繊維強化で変性した。EPとDBP (10%まで) は混和し,硬化EP中の10%のPVAは分離相をつくった。EP-PVCブレンド体ではPVC10%までは非混和性であり, PVC濃度の増大と共に混和性が増大した。EPへのDBPの添加で熱変形温度が著しく低下し,少量のDBP (4%まで) を含むEPは未変性重合体に比べて低い接着強度を有した。DBPの濃度の増大と共に引張強度は未変性EPより高かった。EPのPVC, PVA, ガラス繊維とのブレンドは引張強度に不利益な効果を与えた。100日の屋外暴露は引張強度の劣化をひきおこした

YH070401, CG02022M (678.686, 541.64-16:532.7)

可塑剤; 添加物効果; 強化プラスチック; ガラス繊維; 構造接着剤; 合成樹脂接着剤; ポリビニルアルコール; エポキシ樹脂; ポリマブレンド; ポリ塩化ビニル; 電子顕微鏡観察; 破面検査; 耐候性; 引張強さ; 相分離; 相溶性; 熱変形; X線回折; 微細構造; 重合体; 添加剤
フタル酸/1; カルボン酸エステル/1; ブタノール/1
[重合体用添加剤; DBP]

C84142678

W-4 長期暴露後の廃棄物囲いの内張システムの評価 (film)

Evaluation of a waste impoundment liner system after long-term exposure.

ROBERTS S A (Malcolm Pirnie Inc., New York);
NELSON N A, HAXO H E JR (Matrecon Inc., California)

P999A PB Rep NO. P B - 84 - 118777 PAGE.172-187 '83

(T) (A1) (EN) (USA) (写真 5表 6参 5)

硫酸カルシウムスラリーを含むスラッジ廃棄物のラグーンで9年間使用した20milのPVC内張を18地点よりサンプリングし、組成分析、物理的分析(引張強、せん断強さ、硬度等)を実施した。テストの結果、スラッジに覆われた部分のPVCはほとんど劣化していないが、大気に露出した部分は変質現象が認められ、約30%も性能が低下していることが分かった

YH02050K (678.019.3/.6)

スラリー; スラッジ廃棄物; 貯蔵用構造物; ライナ; ポリ塩化ビニル; プラスチックフィルム; 劣化; 耐候性; 環境試験
硫酸カルシウム/1

A86030091, G86030774, M86030620

W-5 パイプラインの被覆。それは本当にその場しのぎの方法なのか I

Pipeline coatings, is it really a cover-up story?

COULSON K E W, TEMPLE D G (NOVA, Canada)

D794A Pap Int Corros Forum NO.84-355 PAGE.23p '84

(C) (A1) (EN) (USA) (写真31表 4参 8)

現在得られるどの種類の被覆がパイプラインの外部の腐食の防止に最も適しているかを知るためにカナダのNOVA社でははん用被覆剤の性能の実験室的評価プログラムを作製し、パイプライン材の運送、建設および運用時を模した条件で試験を実行もしくは計画した。その概念、実際の試験方法および得られた結果の紹介と考察

WB03040M, WC08060U, RA07090J (620.197, 678.026.3, 624.05:621.643)

パイプライン; 防食; 保護; プラスチック被覆; 塗装; ポリエチレン;

ポリウレタン; テープ; ポリ塩化ビニル; ビチューメン塗料;

エポキシ樹脂塗料; ポリウレタン塗料; 性能試験; 環境シミュレーション;

耐化学性; 陰分極; 境界層剝離; 柔軟性; 衝撃強さ; 吸水; 浸透; 耐候性;
土圧

J87011125

W-6 生き残りにかける研究開発 高分子の光による劣化

大沢善次郎 (群馬大 工 応用複合材研施設)

F101A (0451-2014) 化学工業 VOL.38, NO.1 PAGE.93-100 '87

(J) (B2) (JA) (JPN) (写図13表 2参 29)

汎用高分子の光酸化に対する基本的な考え方について述べ、高分子の2種類の光劣化機構 (異種構造や不純物が発色団になるもの、および構成単位が発色団となるもの)、劣化に対する発色団の影響度、光劣化開始に關与する発色団の推定濃度、量子収率および光分解生成物の生成速度、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレンなどの事例、試料表面と内部の反応性などについて説明

YH02050K, CG03010A (678.019.3/.6, 541.64:542.92)

発色団; プラスチック; 光劣化; 光化学反応; 光酸化; 量子収量; 光分解;

分子構造; ポリオレフィン; 自動酸化; 耐候性; ポリプロピレン;

ポリスチレン; ポリ塩化ビニル; 研究開発; 反応性; 反応速度

ヒドロペルオキシド/1

E88100130, J88051302

W-7 有機絶縁材料の屋外暴露試験

小山田満, 元木光夫, 清水敏夫, 後藤一敏 (東芝)

Z908A 電気学会絶縁材料研究会資料 VOL. E I M-88, NO.1-8 PAGE.49-58 '88

(J) (A1) (JA) (JPN) (写図16表 1参 1)

試験の結果を以下のようにまとめた。エポキシ樹脂組成物の屋外暴露による表面の荒れは充填材の粒径の大小に依存する。屋外暴露による厚さ減少にシラン処理シリカの効果が認められる。シリカと水和アルミナを等量混合した試料では、どちらかの充填材の特性に依存して中間的特性を示さない。シクロ系エポキシ樹脂はビス系エポキシ樹脂に比べ耐候性がすぐれている

NA04030W, YH06020F (621.315.6, 678.06:621.3)

エポキシ樹脂; 曝露試験; 屋外; 耐候性; 汚損; 充填剤; 有機材料; 絶縁材料; 温度依存性; 引張強さ

C88253149

W-8 ポリ塩化ビニルの劣化の研究へのレーザ Raman 分光法の適用

The use of laser Raman spectroscopy to study the degradation of poly (vinyl chloride) .

BOWLEY H J, GERRARD D L (BP Research Centre, Middlesex, GBR); BIGGIN I S (BP Chemicals Ltd., South Glamorgan, GBR)

E404B (0141-3910) Polym Degradation Stab VOL.20, NO.3/4 PAGE.257-263 '88

(J) (A1) (EN) (GBR) (写真 2表 9参 30)

可塑化ポリ塩化ビニル (I) の天然曝露を低温/多湿, 高温/多湿, 高温/乾燥という気象条件の異なる場所で実施し, レーザ Raman 分光法により I の脱塩化水素レベルを分析した。フタル酸ジオクチルなどの芳香族可塑剤やフタル酸ジアルキルなどの脂肪族可塑剤を添加した系の曝露の結果, UV劣化の主反応である脱塩化水素の過程で可塑剤が重要な役割を果す結果を得た。I の安定性に及ぼすアミン類や熱安定剤の効果についても検討した

YH02050K (678.019.3/.6)

ポリ塩化ビニル; 可塑化; 耐候性試験; 曝露試験; Raman 分光法;

Raman レーザ; 脱塩化水素; 可塑剤; 光劣化; 紫外吸収スペクトル;

鎖長効果; 熱安定剤; 熱安定性; 熱劣化; 耐候性; 屋外試験

アジピン酸/1; カルボン酸エステル/1,2; オクタノール/1,2;

フタル酸/2,3; ブタノール/3; ベンジルアルコール/3; ステアリン酸/4,5;

カルボン酸塩/4,5; バリウム化合物/4; カドミウム化合物/5

C88281699

W-9 重合過程で変性した PVC からなる配合物の耐候性

On the weathering of modified PVC based compounds during the polymerization process.

GANCHEVA T, GENOVA P, MARINOVA A (Electrotechnical and Mechanical Inst. "V.I. Lenin", Sofia, BGR)

D557A (0003-3146) Angew Makromol Chem VOL.158/159 PAGE.107-123 '88

(J) (A1) (EN) (CHE) (写真 8表 3参 20)

試料として PVC, 可塑剤のフタル酸ジオクチル (DOP) 含有 PVC, DOP とアジピン酸ジオクチル (1:1) 含有 PVC を用いて, 各種特性と耐候性を調べた。可塑剤添加 PVC ではガラス転移温度が 10~12°C で低下するが, 耐衝撃強さが 50~80% 向上し, 屋外曝露時の UV 吸収速度が低下し, 色相の変化も 10~30% 小さくなる。IR スペクトルで酸化機構を考察した

CG03010A, YH05050F (541.64:542.92, 678.049.1/.6)

ポリ塩化ビニル; 添加物効果; 可塑剤; 曝露試験; 耐候性; 衝撃強さ;

光酸化; 光分解; ガラス転移点; 紫外吸収スペクトル; Raman スペクトル;

粘度; 反応機構

フタル酸/1; カルボン酸エステル/1,2; アジピン酸/2

付-14. (258)

(2) Bランク情報

C84032659

W-10 ポリ塩化ビニルにおける屋外暴露の化学機構

The chemical mechanisms of outdoor weathering in polyvinyl chloride.

SUMMERS J W, RABINOVITCH E B (BF Goodrich Chemical Co., OH)

C979B J Vinyl Technol VOL.5, NO.3 PAGE.91-95 '83

(J) (B1) (EN) (USA) (写真 6表 6参 20)

日光がPVCコンパウンドにどのように吸収されるか、どの結合が弱くて破断しやすいか、黄変ついで白化、酸化および表面侵食の機構を論述し、PVC劣化を制御する技法、特に酸化チタンが酸化の原因となると共にPVC劣化を防護するかについて解説。太陽エネルギーを吸収し、化学分解を起こしやすい弱い構造は、それまでの熱劣化に関連する不飽和構造である。他のポリマと同様に、PVCは酸化するが、酸化と同時に脱離するHClによって、その機構と外観は複雑になる。酸化生成物が白化および表面侵食を起こす。酸化チタンではアナターゼとチョーキング性ルチルの混合物が白色PVCに有利であり、着色PVCにはチョーキング性のないルチルが望ましい

YH02050K (678.019.3/.6)

ポリ塩化ビニル; 屋外試験; 曝露試験; 耐候性; 耐光性; 開裂反応; 光化学反応; 酸化; 反応機構; 光劣化; 太陽エネルギー; 熱劣化; 白亜化; ルチル; 脱ガス; 文献展望
酸化チタン/1; 塩化水素/2

J84101247

W-11 高機能化特殊ABS系樹脂 (日本合成ゴム)

河合正明 (日本合成ゴム合成樹脂本部)

F254A (0555-7887) プラスチックス VOL.35, NO.9 PAGE.83-87 '84

(J) (B2) (JA) (JPN) (写真 2表 6)

日本合成ゴム (JSR) の高機能ABS樹脂を説明。JSR-AES (耐候性樹脂), JSR-XT (超耐熱樹脂), JSRエクセロイ (耐高衝撃超耐熱アロイ), JSR-NFおよびJSR-NC (塩ビアロイ型および添加型の自己消火性難燃樹脂), JSR-Conductor (電磁しゃへい材), JSR-KA (ふっ素樹脂との複合材料) の特性・用途

YH07150C (678.5/.8)

ABS樹脂; 機能; 耐候性; 耐熱性; 衝撃強さ; ポリマブレンド; ポリ塩化ビニル; 耐火性; 電磁しゃへい; ふっ素樹脂; 複合材料; 特性; 利用; 機能性高分子

B84101182, J84091378, M84183400

W-12 自動車外装用塩ビ材料の色調と耐候性設計 I I

滝本正博 (豊田合成技術部)

G354A (0018-1951) 品質管理 VOL.35, NO.5 臨増 PAGE.546-549 '84

(J) (A1) (JA) (JPN) (写真 2表 3)

ウェザーメータで3~6か月を要する暴露試験に代って、耐候性が即座に検索できるシステムを完成したが、ここではその後蓄積したデータによって、1) 顔料配合組成と耐候性の関係、2) 屋外暴露と促進試験による結果の違い、を解析した。1) については重回帰式による推定方法を検討し、2) の解析により両者の結果に重大な差が生ずる可能性を明らかにした

QG03060R, YJ03010F, YH06050M, KB04030W (629.113.011.5/.6, 667.6, 678.06:629.11, 658.56:519.2)

自動車ぎ装; ポリ塩化ビニル; 顔料; 耐候性; 曝露試験; 促進試験; 屋外試験; 多重回帰分析; 彩度; 色相; 明度; 色度図; 色彩調整; 調合; 誤差解析; 色差

C84262851

W-13 軟質PVCの耐候劣化性をモニターするためのセミマイクロぜい性テスト

A semimicro brittleness test to monitor weathering of plasticized PVC.

SEARS J K (Monsanto Co., Missouri)

C979B J Vinyl Technol VOL.6, NO.2 PAGE.57-62 '84

(J) (B2) (EN) (USA) (写真 9表 2参 11)

ASTM D1790の改良によって、軟質PVCの屋外暴露時のぜい化温度 T_b の変化を追跡し、組成変化のプロフィールをつくる方法を説明するもので、特定の暴露試験の終わりにおけるぜい化温度の変化の測定に対しても有用である。特徴としては、セミマイクロ量の試験で結果が得られるように、“Masland” 衝撃ハンマを用いること。3種の軟質ビニル試料についての試験結果および、劣化のプロフィールを示す

YH02050K (678.019.3/.6)

軟質材料; ポリ塩化ビニル; 脆性; 劣化; 耐久性; 耐候性; 可塑性; 脆化; 温度; 屋外試験; 曝露試験; 温度測定; 衝撃試験; ASTM規格; 化学組成; 高分子反応; 測定データ

A85010804, J85011041

W-14 フィラーによる塩ビ窓わくの強化と耐熱性の改善

相馬勲, 小川弘正, 田中裕子 (大阪工技試)

Z850A 日本産業技術振興協会技術資料 NO.130 PAGE.47-54 '83

(J) (A1) (JA) (JPN) (写図 9表 4)

塩ビの物性改善が可能な無機フィラーとしてゾノトライト (けい酸カルシウム) を取上げ, 力学的性質, 熱的性質, 熱分解・燃焼, 熱安定性・耐候性に関する充てん効果を示した

YH06040B (678.06:624/625)

ポリ塩化ビニル; 充填剤; 添加物効果; けい酸カルシウム; サッシ;
耐熱性; 機械的性質; 熱特性; 熱分解; 燃焼; 熱安定性; 耐候性

J85010964, M85013311

W-15 農業用ポリ塩化ビニルフィルムの耐候性

宮路宏一 (三菱モンサント化成ビニル)

F278A (0037-9875) 繊維学会誌 VOL.40, NO.7 PAGE.P.479-P.482 '84

(J) (B2) (JA) (JPN) (写図 5表 3)

農どの強度, 光線透過性, 防曇性などの屋外暴露による低下とその防止方法の現状を解説

YH02050K, FB03040V (678.019.3/.6, 631.23)

ポリ塩化ビニル; プラスチックフィルム; 農業; 温室; 栽培; 耐候性;
促進試験; 強度; 光透過; J I S

J85010971

W-16 プラスチック材料の耐候性

野中のり仁 (三菱樹脂平塚工場)

F278A (0037-9875) 繊維学会誌 VOL.40, NO.7 PAGE.P.493-P.503 '84

(J) (B2) (JA) (JPN) (写図27表 9参 23)

屋外暴露による劣化と耐候性試験方法及び塩ビ, ポリエチレン等を主体とするはん用プラスチックの劣化データの実例を上げ, 耐候性改良方法について
討論

YH02050K (678.019.3/.6)

プラスチック; 耐候性; 曝露試験; 促進試験; ポリ塩化ビニル;
ポリエチレン; ポリスチレン; 強化プラスチック; ガラス繊維

E85040097, J85021321

W-17 C I G R E 国内分科委員会 (ポリマーの屋外適用) の共同実験中間報告

船越功 (富士電機総研); 吉田宏 (東芝)

Z911A 電気学会放電研究会資料 VOL. E D - 84, NO.74 - 82 PAGE.11-20 '84

(J) (A1) (JA) (JPN) (写真15表 6参 3)

C I G R E T G 15 - 06 - 04では, ポリマを屋外に適用する際に問題となる耐候性について, 有効な加速試験法を見出すことを目的に, 国際的な共同実験を行っている。日本は北欧2国と共にメリーゴーランド試験を担当している。

国内4社で行ったメリーゴーランド法の間接結果について報告した

NA04030W, YH06020F (621.315.6, 678.06:621.3)

固体誘電体; 高分子; 絶縁破壊; 絶縁試験; 日本; 耐候性; 促進試験; 放電開始電圧; エポキシ樹脂

E85040097, J85021321

W-18 C I G R E 国内分科委員会 (ポリマーの屋外適用) の共同実験中間報告

船越功 (富士電機総研); 吉田宏 (東芝)

Z911A 電気学会放電研究会資料 VOL. E D - 84, NO.74 - 82 PAGE.11-20 '84

(J) (A1) (JA) (JPN) (写真15表 6参 3)

C I G R E T G 15 - 06 - 04では, ポリマを屋外に適用する際に問題となる耐候性について, 有効な加速試験法を見出すことを目的に, 国際的な共同実験を行っている。日本は北欧2国と共にメリーゴーランド試験を担当している。

国内4社で行ったメリーゴーランド法の間接結果について報告した

NA04030W, YH06020F (621.315.6, 678.06:621.3)

固体誘電体; 高分子; 絶縁破壊; 絶縁試験; 日本; 耐候性; 促進試験; 放電開始電圧; エポキシ樹脂

J85071267

W-19 エポキシ樹脂塗料 I

端直明 (旭電化工業)

F391A (0023-2564) 高分子加工 VOL.34, NO.5 PAGE.253-257 '85

(J) (B2) (JA) (JPN) (写真 1表 3)

まずエポキシ樹脂の熱硬化性樹脂における位置づけを行い, 塗料用素材としての利点や塗料化する手段についてまとめた。つぎにエポキシ樹脂の分類を行い, 特殊エポキシ樹脂とされる耐熱性, 難燃性, 耐候性及び可とう性を有する樹脂の構造や用途をまとめた。またエポキシ樹脂硬化剤の I S O 分類 (案)を示し, 主なグループの特徴と用途をまとめた

YJ03040M, YH07040I (667.621, 678.686)

エポキシ樹脂塗料; エポキシ樹脂; ビヒクル; 分類; 橋かけ剤; 耐熱性; 耐火性; 耐候性; 柔軟性; 密着性; 耐食性; 耐化学性

C86252786, M86183147

W-20 熱サイクル耐性が必要な複合材料用のエポキシ継手と母材

Epoxy joints and matrices for composites that must endure thermal cycling.

DVORKO I M (Lensoviet's Inst. Technology, USSR); MARCHETTI M, MAURA G, RINALDI G (Univ. Roma)

E239D (0379-2285) ESA J (Eur Space Agency) VOL.9, NO.3 PAGE.351-359 '85

(J) (A1) (EN) (FRA) (写真 7表 3参 15)

宇宙用として用いるエポキシ系の接着材や複合材料に関し、ポリアミン系の硬化剤をフェノール及びホルムアルデヒドとの反応を利用した改良により、常温で硬化した場合でも短時間で良好な橋かけ度を達成できた。容易な加工条件下で、熱サイクルを掛けた場合でも寸法安定性の高いエポキシ材を実現 YH060701 (678.06:629.7)

宇宙飛行体; 構造材料; 複合材料; エポキシ樹脂; 合成樹脂接着剤;

橋かけ剤; 橋かけ度; 熱サイクル; 耐候性; 材料試験; 測定データ

フェノール/2; ホルムアルデヒド/3

[ポリアミン]

A86120874, C86172612

W-21 安全保障ロールシャッター

The rolling insulating security shutter.

KEUP T G (Prime Marketing Group Inc., Florida)

K860227 Plast Prod Des Why PVC PAGE.19-29

(C) (B2) (EN) (USA) (写真 4参 5)

米国では'60年代に主として東西海岸地区で導入された。耐候性の硬質PVCをスラットに、軟質PVCをトラックのウエザストリップや底面スラットに用いる。年間、25~30億ドルの工業規模になると目算されている。これに用いるPVCの配合、デザインおよび規定、規制について解説

YH06040B, RB03050S, RA060300 (678.06:624/625, 69.026/.029, 691.1)

巻込み戸; アメリカ; 耐候性; 硬質材料; ポリ塩化ビニル; 軟質材料;

スラット; 処方; 耐火性; 安全基準; 規制

J86121510, M86233643

W-22 ACMの信頼性

野村晋 (東レ)

F168A (0454-1138) 高分子 VOL.35, NO.7 PAGE.676 '86

(J) (B2) (JA) (JPN) (写真 2参 7)

先進複合材料 (ACM) の信頼性に関し,炭素繊維の材料としての信頼性について検討。長期間の使用に関して懸念される耐候性,耐薬品性,及び疲労特性は現段階では一応のレベルに達しており,ACM成形品の信頼性をさらに高めるためには,最適設計,成形加工,成形品検査などの各分野の今後の進歩によるところが大きいと展望

YH060701, YM03050G (678.06:629.7, 677.4/.6.066)

複合材料; 信頼性; 炭素繊維; 品質管理; エポキシ樹脂; 耐候性; 耐食性; 疲れ; 航空機

G87040757, J87031355

W-23 塗装金属製品の促進劣化試験

矢島勝司, 外川靖人, 松下静夫 (製品科研)

Y050A 金属表面技術協会講演大会講演要旨集 VOL.74th PAGE.184-185 '86

(C) (A2) (JA) (JPN) (写真 5表 2)

溶融亜鉛めっき鋼板にラミネート法塩化ビニル系樹脂,ゾル法塩化ビニル系樹脂,アクリル系樹脂,ポリウレタン系樹脂,メラミン系樹脂,ポリエステル系樹脂の塗料を塗付することで作成した試験片の屋外暴露試験2年間の結果およびデューサイクルサンシャインウエザ試験の結果を報告し,両者間での対応の問題について述べた

WB03020Q, YJ03020Q (620.193.001, 667.61)

表面処理鋼板; 亜鉛めっき; 溶融めっき; 塗装; 合成樹脂塗料;

ポリ塩化ビニル; アクリル樹脂塗料; ポリウレタン塗料;

ポリエステル塗料; メラミン樹脂; 屋外試験; 曝露試験; 促進試験; 劣化; 塗膜; 耐食性; 耐候性; 腐食試験; 耐候性試験

A87040607

W-24 大気汚染とポリ塩化ビニル被覆布の老化現象

Luftverschmutzung und Alterung PVC-reicher Gewebebeschichtungen.

FREY R (Univ. Stuttgart, DEU)

A221A Bautenschutz Bausanierung VOL.9, NO.3 PAGE.46-52 '86

(J) (B2) (DE) (DEU) (写真 7)

損傷のプロセス, 建材としての特性 (耐候性, 水の影響, 光透過のメカニズム, 晶化特性), 試験方法 (供試体, ルミネセンス法, 経年試験), 試験結果 (時効硬化, 光の透過率の減少とメカニクな特性の後退, 塩ビ表層の亀裂と下地への損傷) を解説

RA060300, RB01020X (691.1, 69.059)

ポリ塩化ビニル; プラスチック被覆; 損傷; 被覆布; 屋根材; 耐候性; 劣化; 大気汚染; 材料被害; 被覆材

M87062844

W-25 コストパフォーマンス 外面防食用エポキシ粉体被覆鋼管

大塚健純 (住友金属工業)

G858A (0385-9894) 配管技術 VOL.29, NO.3 PAGE.87-91 '87

(J) (B2) (JA) (JPN) (写真10表 3参 1)

水, ガス, 石油などの地中埋設パイプラインの外面防食被覆として需要が伸びている熱硬化性エポキシ粉体被覆の特性と製造工程, 及びポリエチレン被覆などとの特性比較を説明。特徴として高温強度に優れ, 補修容易で耐候性, 防食性, 耐微生物性も優れるが, 静電粉体塗装法による薄膜仕上 (0.25~0.6mm) のため下地処理及び取扱い上の注意が必要

QD05020E (621.64)

外面; 防食; エポキシ樹脂; 粉体塗装; 鋼管; 埋設管; 熱硬化; 機械的性質; 生産工程; ポリエチレン; 高温強さ; 静電塗装; 薄膜; 下地; 耐候性; 微生物; 膜厚

C87092739

W-26 ガラス繊維強化エポキシ樹脂の耐熱帯性

Тропикостойчивость эпоксидных стеклопластиков.

АЛЕШИН Ю В, УЛУХАНОВ А Г, ТРЕГУБОВА
Е Б, СТРАМНОВА А Б

R206B (0554-2901) Plast Massy NO.12 PAGE.23-24 '86

(J) (A1) (RU) (SUN) (写真 1表 1)

強化用ガラス繊維バケットNPU-0.5-76/表面用ガラス繊維マットMP
S-A-35に変性エポキシ樹脂KDA/トリエタノールアミノチタネート配
合樹脂を含浸させ,表面層0.5~1.0mmに樹脂分90%のゲルコート層を形成さ
せたガラス繊維強化エポキシ樹脂の17~23°Cの45% H_2SO_4 浸せき試験,
40°C×98%RH耐湿試験,耐光性試験,4地区(バトウミ,タシケント市の屋
外と高湿多菌地区)での天然曝露テスト(18か月)等により強度,電気絶縁
性,耐菌性等を評価。促進試験結果と天然曝露試験の結果は一致し,耐湿性は
不十分であるが,耐硫酸性,耐光性,耐菌性等に優れ,耐熱帯性は良好

YH02050K (678.019.3/.6)

ガラス繊維; 強化プラスチック; エポキシ樹脂; 耐候性; 熱帯試験;

ゲルコート; 浸せき試験; 耐酸性; 耐光性; 屋外試験; 曝露試験;

電気抵抗; 殺菌作用; 耐湿性; カップリング剤

ニトリロトリエタノール/1; チタン酸/1; 硫酸/2; 無機酸エステル/1

C87342638

W-27 プラスチックの耐候性 光化学的機構と分解プロセスによる影響

The weathering of plastics — Photochemical mechanisms
and the influence of processing.

PAGAN P (Ministry of Defence, London, GBR)

D274A (0370-1158) Polym Paint Colour J VOL.177, NO.4199 PAGE.648-
649 '87

(J) (B2) (EN) (GBR)

一部のプラスチックを除き,大部分のプラスチックを屋外にさらすと,光によ
って次第に劣化,分解をおこす。プラスチック一般の分解,最も多く使われて
いるポリオレフィン,塩ビの場合について詳しく,その光化学的分解機構を機
械的,物理的性質の変化と関係づけて説明し,安定剤添加により劣化速度をか
なり遅らせ得る

YH02050K (678.019.3/.6)

光劣化; ポリオレフィン; ポリ塩化ビニル; 耐候性; 添加物効果;

光化学反応; 光安定剤; 光分解

E88100129, J88051301

W-28 屋外用エポキシ樹脂の長期信頼性

平沢栄一, 野上文夫, 土橋勝, 坂井龍吉 (三菱電機)

Z908A 電気学会絶縁材料研究会資料 VOL. E I M-88, NO.1-8 PAGE.39-48 '88

(J) (A1) (JA) (JPN) (写真13表 5参 10)

屋外用の注型材料としてエポキシ樹脂は1960年代の後半に欧州を中心として, 30kV級の計器用変成器や110kV級の支持碍子に適用された。1970年代前半はジグリシジルエステル系が主流で, これに水和アルミナや石英を加えて使われた。耐トラッキング性, 汚損特性, 耐候性, 吸水性, 屋外曝露試験など屋外適用の問題点を述べた

NA04030W, YH06020F (621.315.6, 678.06:621.3)

エポキシ樹脂; 注型; 屋外; 碍子; 信頼性; 絶縁耐力; 曝露試験; 汚損; 耐候性; 吸湿性; 計器用変成器

E88100131, J88051239

W-29 ケーブル用PVCコンパウンドの耐候性

塩野武男, 伊藤一己, 会田二三夫 (昭和電線電らん)

Z908A 電気学会絶縁材料研究会資料 VOL. E I M-88, NO.1-8 PAGE.59-65 '88

(J) (A1) (JA) (JPN) (写真 9表 2参 3)

25年間にわたるPVCの屋外曝露試験およびウェザロ加速試験を行い, 物理特性, 電気特性について両試験の対応を検討した。PVCコンパウンドの伸び特性に注目すると, 屋外曝露の1年間がウェザロ加速の約100~120時間に相当した。電気特性は屋外, ウェザロのどちらもそれほど大きな低下は認められなかった

NA04030W, YH02050K (621.315.6, 678.019.3/.6)

ケーブル; 絶縁電線; 絶縁材料; 曝露試験; ポリ塩化ビニル; 耐候性; 屋外; 促進試験; 絶縁耐力

J88061403

W-30 ポリ塩化ビニル

F254A (0555-7887) プラスチックス VOL.39, NO.4 PAGE.84-85 '88

(J) (B2) (JA) (JPN) (写真 8)

硬質, 半硬質および軟質のポリ塩化ビニル (PVC) の物性的特徴とその多方面の応用例を紹介。さらにアクリル変性PVCのもつ耐衝撃性, 耐薬品性, 耐熱性, 耐候性, 耐寒性に注目。これらPVCの応用例として車両や建物の内装, 水槽, 機器ハウジング, 道路標識などの応用例を多数の写真と共に解説

YH07100Z (678.743)

ポリ塩化ビニル; 硬質材料; 軟質材料; 特性; 利用; 白黒写真; 共重合体; 衝撃強さ; 耐化学性; 耐熱性; 耐候性; 耐寒性; 車両車体; 内装材料; ハウジング; 道路標識

C88253262

W-3/ 中国でエポキシ用硬化剤としてほう素化合物を使用

Chinese use boron for epoxy curing.

A385A (0098-5430) Am Paint Coatings J VOL.72, NO.53 PAGE.23-25 '88
(J) (B2) (EN) (USA)

顔料, 体質顔料及び染料; 溶剤と助剤; 合成樹脂; 各種塗料; 一般製造プロセス及び機械類; 前処理及び塗装; ウェザリング, 防食及び防汚; 物理的性質及び試験法; 安全衛生; 汚染ならびに廃棄物処理; 市場情報及び統計に関する文献のテーマを紹介する

YJ01000G (667)

顔料; 体質顔料; 染料; 溶媒; 助剤; プラスチック; 塗料; プロセス開発; 化学装置; 前処理; 塗装; 耐候性; 防食; 防汚塗料; 物理的性質; 性能試験; 安全管理; 環境汚染; 廃棄物処理; 市場; 統計; 中国; エポキシ樹脂; 橋かけ剤
ほう素化合物/1

C88282370

W-32 PVCの人工風化への寄与

Beiträge zur künstlichen Bewitterung von PVC.

IMHOF J, HABERLEITNER R (Bleiberger Bergwerks Union, Arnoldstein, AUT)

D557A (0003-3146) Angew Makromol Chem VOL.158/159 PAGE.125-139 '88

(J) (A1) (DE) (CHE) (写真 7表 1)

硬質および軟質PVCの耐候性について, 屋外曝露 (2か所) と各種光源によるテスト, すなわちキセノン, QUV装置, UVAランプ, UVBランプによる色変化と光沢度の変化の比較を行った。いずれの条件も屋外曝露と光源テストの結果は一致せず, 白色の窓材と灰色の屋根材のPVCの際にはキセノンテストがよく一致する。QUVは屋外曝露よりも速く変色させる

YH02050K (678.019.3/.6)

ポリ塩化ビニル; 曝露試験; 光劣化; 変色; 光源; 耐候性

C88342856

W-33 可塑剤 I I ポリ塩化ビニルでの重要性と利用

Weichmacher. Teil 2. Bedeutung und Anwendung bei Polyvinylchlorid.

KRÄMER S

H063A (0032-1338) Plast Verarb VOL.39, NO.9 PAGE.23-24,26,28 '88

(J) (B2) (DE) (DEU) (写真 4表 1参 22)

使用した可塑剤の構造に依存して、軟質PVCは製造工程、加工法、耐光性、耐候性、耐薬品性、機械-、電気-、光学性質に差異が現われる。カーペット、人造皮革、靴の製造を例として、フタル酸-、りん酸-、ジカルボン酸-、高分子-、特殊型の可塑剤使用の適応性を説明した

YH05050F (678.049.1/.6)

可塑剤; 分子構造; 軟質材料; ポリ塩化ビニル; 加工条件; 耐光性; 耐候性; 耐化学性; 機械的性質; 電氣的性質; 光学的性質; カーペット; 人工皮革; 靴; 高分子可塑剤

フタル酸/1,4; りん酸エステル/2,5; カルボン酸エステル/1,3,4,6,7;

ヘキサノール誘導体/1,6; オクタノール/2,4; クレゾール/5;

アジピン酸/6; ベンゼントリカルボン酸/7

C88312039, E88210164

W-34 各種ハウジング材料の紫外線照射と表面放電作用に対する耐浸食性

Erosion resistance of different housing materials to UV irradiation and surface discharges.

GUBANSKI S M (Technical Univ. Wroclaw, POL)

B665A (0537-9989) IEE Conf Publ (Inst Electr Eng) NO.289 PAGE.37-40 '88

(C) (A1) (EN) (GBR) (写真 7参 9)

屋外用高電圧絶縁物の一つの評価法としての環境試験法で各種エポキシ樹脂、シリコンゴム、EPゴムを評価した。環境試験では紫外線強度を $300 \text{ J/m}^2 \text{ s}$ とし、表面部分放電は40ms間隔でAC6kVを印加し、質量減少、表面粗さ、湿潤角を測定した。シリコンゴムが安定した結果を示し、EPゴムはゴム自身の種類が影響、エポキシ樹脂は充填剤の影響が大である

3. 低レベル放射性廃棄物管理における固化体の微生物分解等に関する情報

(1) Aランク情報

K85111484, L85220593, N85111822

RB-1 低レベル廃液固化体の生物学的分解テスト (film)

Biodegradation testing of solidified low-level waste streams.

PICIULO P L, SHEA C E, BARLETTA R E
(Brookhaven National Lab., NY)

P998A US DOE Rep NO. NUREG-CR-4200 PAGE.43p '85

(T) (A1) (EN) (USA) (表12)

NRCの固化体技術部会(TP)は、かび、ASTMG21,22及び4種のバクテリアを用いて、ほう酸及び Na_2SO_4 を含む蒸発残さ、混床式イオン交換樹脂粉末のアスファルト、セメント、ビニルエステル・スチレン固化体の微生物分解をテストした。セメントはかび、バクテリアの生育を抑制。アスファルトはほう酸残さのみかびの発育を防止。バクテリアの生育はアスファルト全部に見られた。表面浄化はバクテリア生育防止に役立たない。 Na_2SO_4 のビニルエステル・スチレン固化体はかびの生育を促進。しかし、テストした全部の固化体について、微生物活動が固化体の圧縮強度まで変化させることはないことが判明

MB05000Y, EG03051L (621.039.7, 576.8.095:577.1)

放射性廃棄物; 廃水; 廃棄物固化; 微生物分解; かび; 細菌; 微生物育種; セメント; アスファルト; ビニルエステル樹脂; 圧縮強さ; 低レベル廃棄物

K87081638, N87081724

RB-2 ビチューメンの生物分解試験 (film)

Biodegradation testing of bitumen.

BARLETTA R E, BOWERMAN B S, DAVIS R E, SHEA C E (Brookhaven National Lab., NY, USA)

P998A US DOE Rep NO. BNL-NUREG-38999 PAGE.7p '86

(T) (A1) (EN) (USA) (写図 3表 2参 12)

低レベル放射性廃棄物を固化する方法として用いられているビチューメン（アスファルトの一種）の長期間での安定性を調べる上で生物による分解速度が、どの程度であるか求める必要がある。種々の条件下で実験が行われ、代謝作用によって発生するCO₂の量を測定している。平均では $5.5 \times 10^{-4} \text{ cm/yr}$ の結果が得られた

MB05000Y (621.039.7)

低レベル廃棄物; 廃棄物固化; 安定性; 二酸化炭素; ビチューメン; 代謝; 生物; 微生物

K85091607, N85092161

RB-3 放射性廃棄物ビチューメン固化体の健全性に与える微生物の影響

Microbial activity on bituminized radioactive waste.

BUCKLEY L P (Atomic Energy of Canada); CLEGG B C (Arctic Lab. Ltd., Canada); OLDHAM W K (Univ. British Columbia, Canada)

C963A (0739-5876) Radioact Waste Manage Nucl Fuel Cycle VOL.6, NO.1 PAGE.19-36 '85

(J) (A1) (EN) (CHE) (写図 5表 7参 19)

カナダのChalk River原子力研究所では、低レベル放射性廃棄物の固化のため、ビチューメン固化を考えている。ビチューメン固化体は表面被覆能、非親水性に特に優れている。諸特性について既に検討しているが、ここでは微生物の存在により、固化体の核種封じ込め能にどの程度影響があるか検討した。実験ではビチューメンを物質代謝可能な微生物の繁殖しやすい条件で接触させ、⁶⁰Co、¹³⁷Csの固化体からの放出挙動を測定し、微生物を加えない場合の結果と比較検討した。その結果、微生物の活発となる条件でもビチューメン固化体の核種放出への影響は無視できる

MB05000Y (621.039.7)

カナダ; 放射性廃棄物; 廃棄物固化; ビチューメン; 環境放射性核種移動; 微生物分解性; コバルト60; セシウム137; 密封; 被覆材; 浸出; 性能; 低レベル廃棄物

RB-4

ANSWER 9 OF 9

79(17):2281 NTIS Order Number : SAND-78-1371

Survey of Microbial Degradation of Asphalts with Notes on Relationship to Nuclear Waste Management.

ZoBell, C. E.; Molecke, M. A.

Scripps Institution of Oceanography, La Jolla, CA

Sponsor : Sandia Labs., Albuquerque, NM; Department of Energy
(5684000; 5659000)

Contract : EY-76-C-04-0789

SAND-78-1371

37 p. NTIS Prices : PC A03/MF A01

Dec 1978

English CY United States

GRA&I7917; ERA citation 04:025674

A survey has been made of the microbial degradation of asphalts. Topics covered include chemical and physical properties of asphalts, their chemical stability, methods of demonstrating their microbial degradation, and environmental extremes for microbial activity based on existing literature. Specific concerns for the use of asphalt in nuclear waste management, plus potential effects and consequences thereof are discussed. 82 references.

18G Radioactive wastes and fission products

77G Radioactive wastes and radioactivity

*Asphalts; *Radioactive waste management; Bacteria; Bibliographies; Biodegradation; Chemical properties; Encapsulation; Physical properties; Radioactive waste processing; Reviews; Solidification; Stability

Surveys

ENERGY CL 052002; NTISDE

RB-5

ANSWER 4 OF 9

84(23):1705 NTIS Order Number : NUREG/CR-3798

Characterization of Cement and Bitumen Waste Forms Containing Simulated Low-Level Waste Incinerator Ash

Westsik, J. H. Jr; Buschbom, R. L.; Divine, J. R.; Harvey, C. O.; Lokken, R. O.

Battelle Pacific Northwest Labs., Richland, WA

Sponsor : Nuclear Regulatory Commission, Washington, DC. Office of Nuclear Regulatory Research (048335000)

NUREG/CR-3798; PNL-5153

97 p. NTIS Prices : PC A05/MF A01

Aug 1984

English CY United States

GRA&I8423

Incinerator ash from the combustion of general trash and ion exchange resins were immobilized in cement and bitumen. Tests were conducted on the resulting waste forms to provide a data base for the acceptability of actual low-level waste forms. The testing was done in accordance with the Technical Position on Waste Form. Bitumen had a measured compressive strength of 120 psi and a leachability index of 13 as measured with the ANS 16.1 leach test procedure. Cement demonstrated a compressive strength of 1400 psi and a leachability index of 7. Both waste forms easily exceed the minimum compressive strength of 50 psi and leachability index of 6 specified in the Technical Position. Irradiation to 10 to the 8th power RAD and exposure to thirty +60 to -30C thermal cycles did not significantly impact these properties. Neither waste form supported bacterial or fungal growth as measured with ASTM G21 and G22 procedures. However, there is some indication of biodegradation due to cometabolism processes. Neither bitumen nor cement containing incinerator ash caused any corrosion or degradation of potential container materials including steel, polyethylene and fiberglass. However, moist ash did cause corrosion of the steel.

18G Radioactive wastes and fission products

77G Radioactive wastes and radioactivity

71G Corrosion and corrosion inhibition

*Incinerators; *Solid waste disposal; *Ashes; *Containers; *Corrosion tests; Cements; Bitumens; Steel structures; Fiberglass reinforced plastics; Polyethylene; Performance evaluation; Compressive strength; Leaching; Biodeterioration; Ion exchange resins; Solidification; Microorganisms

*Low-level radioactive wastes; *Radioactive waste storage

NTISNUREG; NTISDE

RB-6

CN= 16041761

TI= MICROBIAL PROCESSES IN THE FINAL REPOSITORY, THE SILO PART. THEORETICAL APPROACH AND PRELIMINARY EXPERIMENTS ON THE BIODEGRADATION OF BITUMEN. PART 1.

AU= ROFFEY R; HJALMARSSON K

CA= BROOKHAVEN NATIONAL LAB., UPTON, NY (USA)

RP= BNL-TR--1037 (PB--84-108919)

VN= 37 P. '84

CI= (T) (N, ,) (EN) (USA)

AV= AVAILABLE FROM NTIS, PC A 03; 3 AS DE85001773

CC= C54.00, E52.00

KW= ANAEROBIC DIGESTION; BACTERIA; BITUMENS; CARBON DIOXIDE; DECOMPOSITION; EXPERIMENTAL DATA; HYDROGEN; INTERMEDIATE-LEVEL RADIOACTIVE; LOW-LEVEL RADIOACTIVE WASTES; PH VALUE; RADIOACTIVE WASTE DISPOSAL; RISK ANALYSIS

AB= On Commission of SKBF/KBS the microbial processes that are likely to occur in the silo part of SFR, the final repository for medium- and low-level nuclear wastes, have been put together. The experimental studies concerning microbial degradation of bitumen are described. From a microbial point of view it is the biodegradation of bitumen that constitutes the greatest risk in the silo part of SFR. The degradation, aerobic as well as anaerobic, leads to production of carbon dioxide which might cause a decrease in pH to such an extent that hydrogen-gas producing corrosion of metal could occur. This production of gas can cause an increase in internal pressure of the repository. A culture of bacteria able to degrade bitumen aerobically has been enriched. Uptil now no culture degrading bitumen under anaerobic conditions have been obtained. When making a risk assessment of the SFR at the present time it is not possible to completely disregard the microbial activity. An account is also given for some international contacts in this area. 11 references.

RB-7

CN= 19052180

TI= REPORT ON CURRENT RESEARCH INTO ORGANIC MATERIALS IN RADIOACTIVE WASTE.

AU= NORRIS G H

CA= TAYWOOD ENGINEERING LTD., WINFRITH (UK); DEPARTMENT OF THE ENVIRONMENT, LONDON (UK)

RP= TE--G14Q/86/W0003 (DOE-RW--87.110)

VN= 25 P. '87

CI= (T) (, ,) (EN) (GBR)

CT= PECD-7/9/156

CC= E52.00

KW= BACTERIA; CHELATING AGENTS; COMPLEXES; DECOMPOSITION; IMMOBILIZATION; INTERMEDIATE-LEVEL RADIOACTIVE; ORGANIC POLYMERS; PH VALUE; QUALITY CONTROL; RADIOLYSIS; RADIONUCLIDE MIGRATION; SOLUBILITY

AB= A preliminary review of relevant recent papers on organic materials in radioactive waste is presented. In particular, the effects of chelating or complexing agents, the influence of bacteria and the role of colloids are assessed. The requirement for further radioactive waste inventory detail is indicated.

Potential problem areas associated with the presence of organic materials in radioactive waste are identified and appropriate experimental work to assess their significance is proposed. Recommendations for specific further work are made. A list and diagrams of some of the more important polymer structures likely to be present in radioactive waste and their possible degradation products are appended. (author).

K83111323, N83122889

RB-8 低レベル廃棄物形態の安定性テスト (film)

Stability testing of low-level waste forms.

P I C I U L O P L, S H E A C E, B A R L E T T A R E
(Brookhaven National Lab., New York)

P998A US DOE Rep NO. BNL-NUREG-32943 PAGE.19p '83

(T) (A1) (EN) (USA)

廃棄物形態に関するNRCの技術的見解表明において、低レベル廃棄物形態の熱サイクルテストおよび生物分解テストの方法が規定されている。これらのテストが合理的でかつ実施可能なものか否かを判定するため、これらのテストを実際に行なった。熱サイクルテストは固化廃棄物形態の熱的安定性を実証するのに十分であると考えられる。また生物分解テストは、生物による分解を受けやすい物質を区別するのに十分であると考えられる。しかし、これらのテストのいずれかが失敗しても、そのことが、その形態の10CFR Part61の安定性要求事項を満足しないことを意味しないことに注意しなければならない

MB05000Y (621.039.7)

放射性廃棄物; 廃棄物固化; 熱特性; 生物分解; 安定性; 安全基準;
安全性; 耐熱性; 低レベル廃棄物

K86081470, N86081957

RB-9 固化体特性評価の現状 (film)

Status of waste form testing.

L A W R O S K I H (Edison Electric Inst., ID)

P998A US DOE Rep NO. CONF-8409115 PAGE.631-636 '84

(T) (B2) (EN) (USA)

1983年12月27日以後、米国では新たに建設する浅地層処分場はNRCによる10CFR-Part61の規制を受ける。この法律では、処分には適切な固化体の使用と処分場の安定性を求めている。固化体については、1983年5月にNRCが10CFR-Part61よりも具体的で厳しい内容の特性を求めた。現在、固化体として、セメント、ビチューメン、高性能容器などが認められている。また固化体の健全性を実証できる実験結果の提出も要求。そこでここでは、固化体特性評価試験の詳細について解説。試験内容としては、1) 強度、2) 照射特性、3) 耐微生物侵食性、4) 浸出特性、5) 耐熱性、6) 最大含水率、などが求められている

MB05000Y (621.039.7)

放射性廃棄物; 地中処分; 汚染規制; 放射能汚染; 環境放射性核種移動;
廃棄物固化; セメント; ビチューメン; 金属容器; 固形廃棄物; 性能試験;
微生物分解性; 耐放射線性; 耐熱性; 浸出; 含水量; 特性; 評価; 法規;
浅地層処分

K84021284, N84021862

RB-10 低および中レベル放射性廃棄物固化体の特性評価試験

Characterization of low and medium level radioactive waste forms.

SAMBELL R A J (AERE Harwell, UK); DE
BATIST R, VAN ISEGHEM P, BRODERSEN
K, NOMINE J C, VEJMEKKA P, KLUGER W,
MCHUGH G, GLASSER F P

H244B EUR Rep Comm Eur Commun NO. EUR - 8663 PAGE.119p '83

(T) (A1) (EN) (LUX) (写真31表53参 34)

標記の特性評価試験に関する E C 委員会の計画の初年度中に行なわれた研究
結果の報告である。10種の代表的な固化体と各国が特別に興味を持っている
固化体について、浸出性、放射線効果、微生物による変質、膨張と収縮などが調
べられた。固化体マトリックスとしては、セメント、ポリマー／ビチューメン
およびガラス系がとりあげられている

MB05000Y (621.039.7)

放射性廃棄物； 廃棄物固化； 特性化； 浸出； 性能試験； 放射線効果；

微生物学的反応； 膨張； 収縮； セメント； 重合体； ビチューメン； ガラス；

中レベル廃棄物； 低レベル廃棄物

(2) Bランク情報

K84051102, N84052371

RB-11 アスファルト固化および他の中・低レベル廃棄物固化体の試験法に関する比較研究

Comparative study of test methods for bituminized and other low- and medium-level solidified waste materials.

BRODERSEN K, PEDERSEN B M, VINTHER A (Riso National Lab., Denmark)

P911A (0418-6435) Risoe-M (Den Risoe Natl Lab) NO. R I S O E - M - 2415 PAGE.161p '83

(T) (A1) (EN) (DNK) (写真54表18参 18)

純アスファルト中の水の移行を決定する溶解度や拡散係数をMexphalte 40/50で測定した。アスファルト化した NaNO_3 , Na_2SO_4 または陽イオン交換樹脂の吸水, 膨潤, 浸出等の挙動はひょう量法で同時に測定できる。廃棄物の粒径は重要な因子である。膨潤は水や弱塩水とでは大きく強塩水とでは小さかった。固化イオン交換樹脂とコンクリート障壁との相互作用, 樹脂の固化前の熱処理効果, アスファルト(固化体)の微生物による劣化等も検討した。試料と容器間のクラックの影響を避けてセメント固化体の浸出率測定法を開発した。セメント固化した NaNO_3 や Na_2SO_4 の浸出率に及ぼす空气中 CO_2 の効果, シリカ蒸気の効果も調べた。これらの浸出は拡散律速である

アスファルト; 放射性廃棄物; 廃棄物固化; 水分; 溶解度; 拡散係数;
吸水; 膨潤; 浸出; 環境試験; イオン交換樹脂; 相互作用; コンクリート;
劣化; 拡散; 性能; 中レベル廃棄物; 低レベル廃棄物

RB-12

K84120921, N84122332

低レベル廃棄物固化体の安定性試験

Stability testing of low-level waste forms.

PICIULO P L, SHEA C E, BARLETTA R E
(Brookhaven National Lab., NY)

K840442 Nucl Waste Manage PAGE.464-473 '84

(C) (A1) (EN) (USA) (写真 4表 5参 9)

低レベル模擬廃棄物固化体の熱サイクル試験と微生物による劣化試験を行った。セメント、アスファルト、ビニルエステルスチレンを結合材とした固化体について熱サイクルによる変形、遊離液の量とpH、バクテリアとかびの発生状況および両試験後の圧縮強度を調べ、NRCが廃棄物固化体に関する技術的問題に述べている両試験法の妥当性を評価した

MB05000Y (621.039.7)

放射性廃棄物; 廃棄物固化; セメント; アスファルト; プラスチック;
劣化; 性能試験; 熱サイクル; 材料試験; 圧縮強さ; pH依存性;
微生物分解; 低レベル廃棄物

RB-13

ANSWER 1 OF 9

88(13):930 NTIS Order Number : DE88750641/XAD

Characterization of Low and Medium Level Radioactive Wastes.

Nomine, J. C.; Tassigny, C.; Billon, J.

CEA Centre d'Etudes Nucleaires de Cadarache, Saint-Paul-les-Durance (France). Inst. de
Recherche Technologique et de Developpement Industriel

(052119018; 9100911)

DE88750641/XAD; FRCEA-R-17

81 p. NTIS Prices : PC A05/MF A01

Availability : U.S. Sales Only.

Nov 1983

French CY France

GRA&I8813; ERA citation 13:005484

Leaching tests on real wastes embedded in cement, bitumens or resins are realized to study leachability of alpha-emitters or fission products and anion-cation exchange between leachate and embedded materials. Radionuclide distribution is examined by spectrogammetry on cores taken from cemented wastes. Qualitative results concerning degradation of waste blocks embedded in bitumens by bacteria in the ground are given.

77G Radioactive wastes and radioactivity

*Waste Forms; Intermediate-Level Radioactive Wastes; Low-Level Radioactive Wastes; Bacteria;
Bitumens; Cements; Encapsulation; Leachates; Leaching; Radioactive Waste Storage; Resins
Foreign technology

ENERGY CL 052002; NTISDEE

RB-14

ANSWER 2 OF 9

87(14):2142 NTIS Order Number : PB87-176996/XAD

Microbial Degradation of Bitumen Used for Encapsulating Radioactive Waste (Mikrobiell Nedbrytning av Bitumen som Anvaends foer att Inkapsla Radioaktivt Avfall). (Final rept.)

Roffey, R.; Hjalmarsson, K.; Norqvist, A.

Foersvarets Forskningsanstalt, Umea (Sweden).

(073216000)

PB87-176996/XAD; FOA-C-40238-4.9

58 p. NTIS Prices : PC E04/MF E01

Notes : Summary in Swedish.

Mar 1987

English CY Sweden

GRA&I8714

A survey has been carried out concerning microbial processes that are likely to occur in the silo part of the final repository for low- and intermediate-level radioactive waste (SFR). The report is a summary of the studies that have been carried out. A literature review has been performed describing aerobic and anaerobic degradation of bitumen that constitutes the greatest risk in the silo part of SFR. The degradation, aerobic as well as anaerobic, leads to production of carbon dioxide which might cause a decrease in pH to such an extent that hydrogen-gas producing corrosion of metal could occur. Microorganisms have been isolated that can degrade bitumen. The experimental work shows that bitumen will be degraded under conditions similar to those in the repository and that anaerobic degradation also is possible.

77G Radioactive wastes and radioactivity

*Bitumens; *Degradation; *Radioactive wastes; Radioactive waste processing; Microorganisms; Biodeterioration; Bacteria; Hydrocarbons; Gas production; Aerobic processes; Anaerobic processes
*Foreign technology

NTISTFSEAB

RB-15

CN= 19087725

TI= BIODEGRADATION OF BITUMINOUS PRODUCTS FROM PROCESSING LIQUID RADIOACTIVE WASTES.

AU= TIBENSKY L, KREJCI F, HLADKY E (VYSKUMNY USTAV JADROVYCH ELEKTRARNI, TRNAVA (CZECHOSLOVAKIA)); HALAMA D (SLOVENSKA VYSOKA SKOLA TECHNICKA, BRATISLAVA (CZECHOSLOVAKIA). CHEMICKOTECHNOLOGICKA FAKULTA)

JN= (0448-116X) JAD. ENERG.

VN= V. 34(6) P. 222-226 '88

CI= (J) (, ,) (SK) (CSK) ENGLISH TRANSLATION AVAILABLE FROM NUCLEAR INFORMATION CENTER, 156 18 PRAGUE 5-ZBRASLAV, CZECHOSLOVAKIA AT US\$ 10 PER PAGE.

CC= B24.50

KW= BIOINTRUSION; BITUMENS; CULTURE MEDIA; DECOMPOSITION; INHIBITION; LIQUID WASTES; PSEUDOMONAS; RADIOACTIVE WASTE DISPOSAL

AB= One of the possible ways of disturbing the stability of bituminous products from liquid radioactive waste processing, is biodegradation caused by common microorganisms. Pseudomonas bacteria and a Bacillus cereus culture were selected for experimental study of cultivation of microorganisms. Experiments with mixed cultures were also performed. Pitches, ajatin and imidazoline were used as inhibitors. The thin layer and the emulsion methods were used in assessing biological corrosion. The results of the experiments are discussed with respect to the dependence of bacterial growth on bitumen biodegradation, the effect of pH on bitumen degradation and the effect of inhibitors on bitumen biodegradation. The salts contained in bituminous products were not found to significantly affect the rate of destruction. The degree of degradation was found to mainly depend on the bitumen, its chemical composition, and on the conditions of storage. It was also found that inhibitor additions in some cases modified the properties of the matrix such that it became more liquid. The coefficient of extractibility thus increased of matrix salts. The recultivation of bacteria on a full-value medium resulted in the loss of the inhibitory effect. In some cases, the inhibitor even stimulated the growth of microorganisms. The use of inhibitors in an effort to achieve biostability of bituminous products thus did not solve the problem. (Z.M.). 2 tabs., 9 refs.

4. 低レベル放射性廃棄物管理における固化体の耐候性 等に関する情報

(1) Aランク情報

RW-1

ANSWER 3 OF 6

85(08):1711 NTIS Order Number : DE85003886/XAD

Field Lysimeter Facility for Evaluating the Performance of Commercial Solidified Low-Level Waste.

Walter, M. B.; Graham, M. J.; Gee, G. W.

Battelle Pacific Northwest Labs., Richland, WA

Sponsor : Department of Energy, Washington, DC

(048335000; 9512268)

Contract : AC06-76RL01830

DE85003886/XAD; PNL-5253

46 p. NTIS Prices : PC A03/MF A01

Availability : Portions are illegible in microfiche products. Original copy available until stock is exhausted.

Nov 1984

English CY United States

GRA&I8508; ERA citation 10:006521

Analyzing the potential migration of radionuclides from sites containing solid low-level wastes requires knowledge of contaminant concentrations in the soil solution surrounding the waste.

This soil solution concentration is generally referred to as the source term and is determined by such factors as the concentration of radionuclides in the solid waste, the rate of leachate formation, the concentration of dissolved species in the leachate, any solubility reactions occurring when the leachate contacts the soil, and the rate of water flow in the soil surrounding the waste. A field lysimeter facility established at the Hanford site is being used to determine typical source terms in arid climates for commercial low-level wastes solidified with cement, Dow polymer (vinyl ester-styrene), and bitumen. The field lysimeter facility consists of 10, 3-m-deep by 1.8-m-dia closed-bottom lysimeters situated around a 4-m-deep by 4-m-dia central instrument caisson. Commercial cement and Dow polymer waste samples were removed from 210-L drums and placed in 8 of the lysimeters. Two bitumen samples are planned to be emplaced in the facility's remaining 2 lysimeters during 1984. The central caisson provides access to the instrumentation in the individual lysimeters and allows selective sampling of the soil and waste. Suction candles (ceramic cups) placed around the waste forms will be used to periodically collect soil-water samples for chemical analysis. Meteorological data, soil moisture content, and soil temperature are automatically monitored at the facility.

Characterization of the soils and waste forms have been partially completed. These data consist of moisture release characteristics, particle-size distribution, and distributions and concentrations of radionuclides in the waste forms. 11 references, 12 figures, 5 tables.

18G Radioactive wastes and fission products

77G Radioactive wastes and radioactivity

68F Radiation pollution and control
68D Water pollution and control
68C Solid wastes pollution and control

*Ground Water; *Low-Level Radioactive Wastes; *Soils; Bitumens; Cements; Hanford Reservation;

RW-2

CN= 768252

TI= WEATHERING AND DECONTAMINATION OF RADIOACTIVITY DEPOSITED ON ASPHALT SURFACES.

AU= WARMING L

CA= RISOE NATIONAL LAB., ROSKILDE (DENMARK)

JN= (87-550-0903-4)

RP= RISO-M--2273

VN= 22 P. '82

CI= (T) (, ,) (EN) (DNK) 6 REFS.

AV= ALSO AVAILABLE FROM RISOE LIBRARY, DK-4000 ROSKILDE, DENMARK

CC= C54.00

KW= ASPHALTS; DECONTAMINATION; EXTERNAL IRRADIATION; FALLOUT DEPOSITS; FISSION PRODUCTS; GAMMA RADIATION; REACTOR ACCIDENTS; SNOW; SURFACE CLEANING; SURFACE CONTAMINATION; URBAN AREAS; WATER; WEATHER

AB= Longlived fission products might be deposited in the environment after a serious reactor accident. At Risoe we have studied how danish weather conditions and fire hosing influence the decontamination of Rubidium 86 (representing Cesium 134 and 137) Barium-Lanthanum 140 and Ruthenium 103 deposited on asphalt surfaces. Measurements have been done at different types of roads and during all seasons including winter with snow and ice cover of the roads. The results from the first five experiments were used for calculating doses to the population in the land contamination (RISO-R-462). (author).

RW-3

CN= 16045600

TI= WEATHERING AND DECONTAMINATION OF RADIOACTIVITY DEPOSITED ON CONCRETE SURFACES.

AU= WARMING L

CA= RISOE NATIONAL LAB., ROSKILDE (DENMARK)

JN= (87-550-1068-7)

RP= RISO-M--2473

VN= 13 P. '84

CI= (T) (, ,) (EN) (DNK)

CT= BIO-F-423-81-F, CONTRACT SC-014-BIAF-423-DK(SX)

AV= ALSO AVAILABLE FROM RISOE LIBRARY, DK-4000 ROSKILDE, DENMARK

CC= C54.00

KW= ASPHALTS; CONCRETES; DECOMPOSITION; DECONTAMINATION; EXTERNAL IRRADIATION; FALLOUT DEPOSITS; FISSION PRODUCTS; GAMMA RADIATION; REACTOR ACCIDENTS; RODS; RUBIDIUM 86; SURFACE CLEANING; SURFACE CONTAMINATION; URBAN AREAS; WATER; WEATHER

AB= Long lived fission products might be deposited in the environment after a serious reactor accident. At Risoe we have studied how Danish weather conditions and fire hosing influence the decontamination of Rubidium86 (representing Cesium134 and Cesium137) deposited on concrete surfaces. Measurements have been made at two different types of concrete and at some asphalt surfaces for comparison. (author).

(2) Bランク情報

RW-4

ANSWER 4 OF 6

85(08):1230 NTIS Order Number : DE85002525/XAD

Evaluation of the Performance of Solidified Commercial Low-Level Wastes in an Arid Climate.

Graham, M. J.; Walter, M. B.

Battelle Pacific Northwest Labs., Richland, WA

Sponsor : Department of Energy, Washington, DC

(048335000; 9512268)

Contract : AC06-76RL01830

DE85002525/XAD; PNL-SA-12538; CONF-8409115-12

13 p. NTIS Prices : PC A02/MF A01

Notes : Annual Low-Level Waste Management Program participants' information meeting, Denver, CO, USA, 11 Sep 1984.

Sep 1984

English CY United States

GRA&I8508; ERA citation 10:004396

Shallow land burial is being used as a disposal method for commercial low-level waste at waste disposal sites in arid (Hanford site near Richland, Washington) and humid (Barnwell, South Carolina) climatic regions. A field lysimeter facility has been established at the Hanford site in which to conduct waste-form leaching tests. The primary objective of this research is to determine typical source terms generated by commercial solidified low-level wastes. The field lysimeter facility consists of ten 3-m-deep by 1.8-m-diameter, closed-bottom lysimeters around a central instrument caisson, 4 m in diameter. Commercial cement and vinyl ester-styrene waste samples were removed from 210-L drums and placed in the 1.8-m-diameter lysimeters. Two bitumen samples are planned to be emplaced in the facility in 1984. The central caisson provides access to the instrumentation in the individual lysimeters and allows selective sampling of the soil and waste forms. Suction candles (ceramic cups) placed around the waste will be used to periodically collect soil water samples for chemical analysis. Meteorological data, moisture content, and soil temperature are automatically monitored at the facility. Characterization of the soils and waste forms have been partially completed. These data consist of moisture release characteristics, particle size distribution, concentrations and distributions of radionuclides in the waste forms, concentrations of radionuclides in the waste streams, and concentrations of hydrophilic organic species in one of the waste streams. 8 references, 3 figures, 5 tables.

18G Radioactive wastes and fission products

77G Radioactive wastes and radioactivity

68F Radiation pollution and control

*Low-Level Radioactive Wastes; *Waste Forms; Arid Lands; Bitumens; Comparative Evaluations;

RW-5

ANSWER 2 OF 6

86(02):1223 NTIS Order Number : DE85017906/XAD

Special Waste Form Lysimeters-Arid. Annual Report, 1985.

Walter, M. B.; Graham, M. J.

Battelle Pacific Northwest Labs., Richland, WA

Sponsor : Department of Energy, Washington, DC

(048335000; 9512268)

Contract : AC06-76RL01830

DE85017906/XAD; PNL-SA-13314; CONF-8509121-2

11 p. NTIS Prices : PC A02/MF A01

Notes : Annual DOE LLWMP participants information meeting, Las Vegas, NV, USA, 10 Sep 1985.

Sep 1985

English CY United States

GRA&I8602; ERA citation 10:048287

The Special Waste Form Lysimeters-Arid program was initiated to determine typical source terms generated by commercial solidified low-level nuclear waste in an arid climate.

Waste-form leaching tests are being conducted at a field facility at the Hanford site near Richland, Washington. A similar program is being conducted at a humid site. The field facility consists of 10 lysimeters placed around a central instrument caisson. The waste samples from boiling water and pressurized water reactors were emplaced in 1984, and the lysimeters are being monitored for movement of contaminants and water. Solidifying agents being tested include vinyl ester-styrene, bitumen, and cement. Laboratory leaching and geochemical modeling studies are being conducted to predict expected leach rates at the field site and to aid field-data interpretation. Small samples of the solidified waste forms were made for use in the laboratory leaching studies that include standard leach tests and leaching of solidified waste forms in soil columns. Complete chemical and radionuclide analyses are being conducted on the solid and liquid portions of the wastes. 2 refs.

18G Radioactive wastes and fission products

77G Radioactive wastes and radioactivity

68F Radiation pollution and control

*Cesium 137; *Cobalt 60; *Low-Level Radioactive Wastes; *Soils; *Waste Forms; Arid Lands; BWR Type Reactors; Bench-Scale Experiments; Bitumens; Cements; Experimental Data; Hanford Reservation; Leaching; PWR Type Reactors; Radioactive Waste Disposal; Radionuclide Migration; Solid Wastes; Styrene

ENERGY CL 053000; ENERGY CL 052002; ENERGY CL 510301; NTISDE

RW-6

CN= 451863

TI= TECHNICAL EVALUATION OF UREA-FORMALDEHYDE RESINS INCORPORATING SPENT ION EXCHANGERS FROM NUCLEAR POWER PLANTS.

AU= DONATO A (COMITATO NAZIONALE PER L'ENERGIA NUCLEARE, CASACCIA (ITALY). LAB. RIFIUTI RADIOATTIVI)

JN= ATOMKERNENERG. KERNTECH.

VN= V. 33(1) P. 34-37 '79

CI= (J) (, ,) (EN) (DEU)

CC= B24.00, E51.00

KW= CESIUM 137; COBALT 58; DIFFUSION; FISSION PRODUCT RELEASE; FLAMMABILITY; FORMALDEHYDE; ION EXCHANGE; LEACHING; MECHANICAL PROPERTIES; PH VALUE; RADIOACTIVE WASTES; RESINS; SAMPLE PREPARATION; SOLIDIFICATION; STRONTIUM 85; UREA; VERY HIGH TEMPERATURE; WATER; WEATHER

AB= The properties of urea-formaldehyde incorporating spent Powdex ion exchange resins were examined from the radiological protection and safety point of view. The following properties were taken into consideration; flammability and heat resistance; mechanical strength; resistance to weathering; leachability. Urea-formaldehyde presents very poor mechanical resistance; extremely high leakage of Cesium; very low pH values produced in the water going in contact with it; no resistance to weather cycles. Its is opinion of the author that urea-formaldehyde cannot replace cement or bitumen for the solidification of spent ion exchange resins from nuclear power plants.
(orig.).

RW-7

CN= 17070072

TI= PROJECT GUARANTEE 1985. FINAL REPOSITORY FOR LOW- AND INTERMEDIATE-LEVEL RADIOACTIVE WASTES: THE SYSTEM OF SAFETY BARRIERS.

CA= NATIONALE GENOSSENSCHAFT FUER DIE LAGERUNG RADIOAKTIVER ABFAELLE (NAGRA), BADEN (SWITZERLAND)

RP= NGB--85-07

VN= 254 P. '85

CI= (T) (, ,) (DE) (CHE)

CC= E52.00

KW= BACKFILLING; BITUMENS; CEMENTS; CLIMATES; CONTAINERS; CORROSION; DIFFUSION; GEOCHEMISTRY; GEOLOGY; HYDROLOGY; INTERMEDIATE-LEVEL RADIOACTIVE; LOW-LEVEL RADIOACTIVE WASTES; MATHEMATICAL MODELS; MICROORGANISMS; ORGANIC POLYMERS; RADIOACTIVE WASTE DISPOSAL; RADIOLYSIS; RADIONUCLIDE MIGRATION; SAFETY ANALYSIS; SOLUBILITY; UNDERGROUND DISPOSAL

AB= The safety barrier system for the type B repository for low- and intermediate-level waste is described. The barrier parameters which are relevant for safety analysis are quantified and associated error limits and data scatter are given. The aim of the report is to give a summary documentation of the safety analysis input data and their scientific background. For secure containment of radioactive waste safety barriers are used which effectively limit the release of radioactive material from the repository (release barriers) and effectively retard the entry of the original radioactive material into the biosphere (time barriers). In the case of low- and intermediate-level waste the technical safety barrier system comprises: waste solidification matrix (cement, bitumen and resin), immobilisation of the waste packages in containers using liquid cement, concrete repository containers, backfilling of remaining vacant storage space with special concrete, concrete lining of the repository caverns, sealing of access tunnels on final closure of the repository. Natural geological safety barriers - host rock and overlying formations - have the following important functions. Because of its stability, the host rock in the repository zone protects the technical safety barrier system from destruction caused by climatic effects and erosion for a sufficient length of time. It also provides for low water flow and favourable chemistry (reducing conditions).