

国土技術政策総合研究所資料

TECHNICAL NOTE of
National Institute for Land and Infrastructure Management

No.1105

March 2020

回収アスファルトに含まれる油の油種推定方法に関する検討

河村直哉・坪川将丈・渡邊緩子

Discrimination Method of Oils in Recovered Asphalt

KAWAMURA Naoya, TSUBOKAWA Yukitomo, WATANABE Hiroko

国土交通省 国土技術政策総合研究所

National Institute for Land and Infrastructure Management
Ministry of Land, Infrastructure, Transport and Tourism, Japan

国土技術政策総合研究所資料

TECHNICAL NOTE of NILIM

No. 1105

March 2020

編集・発行 ©国土技術政策総合研究所

本資料の転載・複写のお問い合わせは
〔〒239-0826 神奈川県横須賀市長瀬 3-1-1
管理調整部企画調整課 電話:046-844-5019〕
E-mail:ysk.nil-pr@gxb.mlit.go.jp

国土技術政策総合研究所資料

No.1105

回収アスファルトに含まれる油の油種推定方法に関する検討

March 2020

回収アスファルトに含まれる油の油種推定方法に関する検討

河村直哉*・坪川将丈**・渡邊緩子***

要 旨

アスファルトに関する既存の分析手法を参考に、油を含む回収アスファルトに対して組成分析、赤外線吸収スペクトル分析および示差熱天秤-質量分析を行い、油種推定の可能性を検討した。示差熱天秤-質量分析であれば、回収アスファルトが何らかの油を含むことを推定できるが、油種を推定するためには、油を構成する個々の炭化水素を分離し、それらの化学構造を推定する必要があると考えられた。これを踏まえ、熱分解-ガスクロマトグラフを用いた分析方法を新たに検討した。回収アスファルトが機械作動油を含む場合には、トータルイオンクロマトグラムでの保持時間35～50分においてn-アルカン等とその異性体由来するピークが現れ、軽油を含む場合には、炭素数nが13～27のn-アルカンのピークが現れることを明らかにした。

キーワード：空港，アスファルト舗装，油，回収アスファルト，Pyro-GC/MS，TG-DTA/MS

*空港研究部主任研究官
**空港研究部空港施設研究室長
***日鉄テクノロジー株式会社
〒239-0826 横須賀市長瀬3-1-1 国土交通省国土技術政策総合研究所
電話：046-844-5019 Fax：046-842-9265 e-mail：ysk.nil-kikaku@gxb.mlit.go.jp

Method for Discriminating Oils in Recovered Asphalt

KAWAMURA Naoya*
TSUBOKAWA Yukitomo**
WATANABE Hiroko***

Synopsis

In this study, to discriminate between the oils contained in asphalt, we conducted tests on oil-containing asphalts in which the asphalt was separated into four fractions and subjected to Fourier transform–infrared analysis and thermogravimetry–differential thermal analysis (TG-DTA/MS). The authors found TG-DTA/MS to enable indication of the presence of some type of oil in the asphalt. However, this was not sufficient, as information about the types of hydrocarbons contained in asphalt was necessary. Pyrolysis–gas chromatography–mass spectrometry analysis was then performed to identify the hydrocarbons in oil-containing asphalt. The total ion chromatogram results indicated that asphalt containing machine oil generates peaks due to the presence of n-alkane and its isomer in 35–50 minutes of retention time and that light oil generates peaks due to the presence of n-alkane whose carbon number ranges from 13 to 27.

Key Words : airport, asphalt pavement, oil, recovered asphalt, Pyro-GC/MS, TG-DTA/MS

* Senior Researcher of Airport Department

** Head of Airport Facilities Division, Airport Department

*** Nippon Steel Technology Co., Ltd.

National Institute for Land and Infrastructure Management

Ministry of Land, Infrastructure, Transport and Tourism

3-1-1 Nagase, Yokosuka, 239-0826 Japan

Phone : +81-46-844-5019 Fax : +81-46-842-9265 e-mail : ysk.nil-kikaku@gxb.mlit.go.jp

目 次

1. はじめに	1
2. 油を含む回収アスファルトの作製	1
2.1 作製手順	1
2.2 WT供試体の作製方法	1
2.3 WT供試体の屋外暴露	2
2.4 アスファルトの回収	2
3. アスファルトに関する既存の分析手法による油種推定の検討	2
3.1 分析サンプル	2
3.2 試験の方法	2
3.3 分析結果	3
3.4 考察	5
4. Pyro-GC/MSによる回収アスファルトに含まれる油の油種推定の検討	6
4.1 Pyro-GC/MSについて	6
4.2 分析方法	6
4.3 アスファルトおよび油単体に関する分析結果	6
4.4 油を含む回収アスファルトに関する分析結果	7
4.5 考察	8
5. まとめ	8
6. おわりに	8
参考文献	9

1. はじめに

空港のアスファルト舗装において、表基層を打ち換えてから約半年後に、路面にひび割れが生じるという事案が発生した。ひび割れはある特定の日に施工した区画に集中しており、ひび割れからは異臭を発する液体が染み出していた。現時点で液体の異臭の原因は不明であるが、この液体には、ひび割れ等から浸透した雨水以外に、打換え工事で使用した機械から漏れた油圧作動油等が含まれていた可能性が考えられる。

アスファルト混合物（以下、混合物）が油圧作動油等の油を含むと軟化し¹⁾、圧裂強度が低下する²⁾。そのため、コアを採取し圧裂強度を調べることで等により、劣化の範囲や補修の必要性はある程度判断できると考えられる。しかしながら、混合物が軟化した原因が油であることを判断できない。混合物の軟化と異臭の原因が油であること、およびその油種を特定することは、油による舗装の損傷の防止策等を検討するうえで重要である。

峰岸²⁾は、油を含む混合物から回収したアスファルト（以下、回収アスファルト）に対して示差熱分析を行い、加熱に伴う重量変化の傾向をもとに軽油等の含有量を推定した。しかし、回収アスファルトが油以外の物質を含む場合でも同様の重量変化をする可能性もあるため、示差熱分析により油種を推定することは難しい。現状では、回収アスファルトに含まれる油の油種を推定する方法は確立されていない。

以上より本研究では、回収アスファルトに含まれる油の油種推定方法を提案することを目的として、図-1のフローに従い各種検討を行った。2章では、3章と4章での分析に供する、油を含む回収アスファルトの作製について述べた。3章では、アスファルトに関する既存の分析手法

を用いて、回収アスファルトに含まれる油の油種推定の可能性を検討した。4章では、3章で得られた結果を踏まえ、回収アスファルトに含まれる油の油種を推定する新たな方法として、熱分解-ガスクロマトグラフを用いることを検討した。

2. 油を含む回収アスファルトの作製

2.1 作製手順

まず、油を含むホイールトラッキング試験用供試体（以下、WT供試体）と、油を含まないWT供試体を作製した。次に、それらを屋外で暴露した後、アスファルトを回収した。詳細を以下に示す。

2.2 WT供試体の作製方法

混合物は最大骨材粒径 20mm の密粒度混合物であり、そのバインダーにはストレートアスファルト 60/80 を用いた。混合物の配合は表-1 に示す通りで、空港土木工事共通仕様書³⁾の表層に関する材料規定を満足する。

表-2 に作製したWT供試体の種類を示す。WT供試体の作製方法は舗装調査・試験法便覧⁴⁾を参考にし、厚さは50mm とした。油には、舗装の施工時に使用される可能性がある軽油または機械作動油（以下、作動油）を用いることとし、作動油にはISO粘度分類番号VG46に該当するものを用いた。油の含有量は、峰岸の検討²⁾を参考にし、アスファルト量に対して2.7%または5.4%とし、敷き均した混合物を転圧する直前に各種油を全面にまわしかけた。

表-1 混合物の配合

	骨材粒度	As量 (%)	空隙率 (%)	飽和度 (%)
密粒度混合物	基本施設の表層タイプ1 (最大粒径20mm)	5.0	3.0	79.7

※Asはアスファルトを意味する。以降の図表でも同様とする。

表-2 WT 供試体の種類

供試体No.	油の種類	As量に対する油量の割合 (%)
No.1	なし	-
No.2	作動油	2.7
No.3		5.4
No.4	軽油	2.7
No.5		5.4

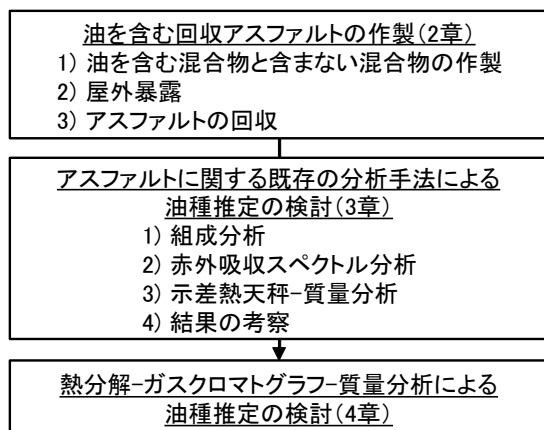


図-1 本研究のフロー

2.3 WT供試体の屋外暴露

作製したWT供試体を2018年9月末から2ヶ月間、屋外に暴露した。なお暴露は、日射と降雨による劣化を考慮するために行ったものであり、1章で記載した半年間の劣化状況を再現しようとするものではない。

写真-1に作動油を5.4%含むWT供試体の暴露状況を一例として示す。暴露直後は表面に作動油の浮きを確認できたが(写真-1a)、時間の経過とともに確認できなくなった(写真-1b)。これは表面の作動油が揮発したためであると考えられる。また、暴露後数日は雨水による油膜がWT供試体表面に確認できたが、その後は雨水による油膜を確認できなくなった。

2.4 アスファルトの回収

WT供試体を2ヵ月間暴露した後、表面から深さ25mmの位置を水平方向に切断し、上半分からアスファルトを回収した。回収方法は舗装調査・試験法便覧⁴⁾に準拠した。

3. アスファルトに関する既存の分析手法による油種推定の検討

本章では、油種を推定するために、回収アスファルトの化学性状に着目することとし、舗装調査・試験法便覧⁴⁾と峰岸の検討²⁾を参考に、組成分析、赤外吸収スペクトル



a) 暴露直後



b) 2ヵ月後

写真-1 作動油を5.4%含むWT供試体の暴露状況

ル分析および示差熱天秤-質量分析を行い、回収アスファルトに含まれる油の油種推定の可能性を検討する。

3.1 分析サンプル

分析には、回収アスファルトの他に軽油単体と作動油単体も用いた。表-3に分析サンプルとその呼称を示す。

3.2 試験の方法

(1) 組成分析

組成分析は舗装調査・試験法便覧⁴⁾に準拠して行った。

(2) 赤外吸収スペクトル分析

フーリエ変換赤外分光光度計を用いて赤外吸収スペクトルを測定した。赤外吸収スペクトルの測定方法はATR法とした。回収アスファルトは厚さ約1mmに成型し、ATRプリズム上に設置して測定し、軽油と作動油はスポイトでATRプリズムに滴下して測定した。

(3) 示差熱天秤-質量分析

示差熱天秤-質量分析のうち示差熱分析(Thermogravimetry - Differential Thermal Analysis, 以下, TG-DTA)では、サンプルを一定速度で昇温し、昇温に伴うサンプルの経時的な重量変化と吸発熱情報を取得する。峰岸²⁾はTG-DTAのみを行ったが、本研究ではTG-DTAと同時に質量分析(Mass Spectrometry, 以下, MS)を行い、昇温に伴い気化された成分の化学構造を分析する。

使用装置はThermo Mass photo型TG-DTA/MS装置(リガク製)である。昇温速度は20°C/minとし、測定雰囲気には不活性ガスとしてヘリウムを用いる。峰岸²⁾のように、空気等の活性ガス雰囲気でも分析できるが、サンプルが活性ガスと化学反応を起こし、サンプルの元々の化学構造を推定しにくくなると考えられるため、不活性ガス雰囲気を選択した。サンプル重量は約4mgとした。

表-3 分析サンプル

サンプルの種類		呼称
作動油単体		作動油
軽油単体		軽油
回収アスファルト	油を含まない	アスファルト
	作動油を2.7%含む	As作動油2.7%
	作動油を5.4%含む	As作動油5.4%
	軽油を2.7%含む	As軽油2.7%
	軽油を5.4%含む	As軽油5.4%

3.3 分析結果

(1) 組成分析

図-2に作動油と軽油の四成分を示す。作動油と軽油はほぼ芳香族分と飽和分であった。このため、油を含む回収アスファルトでは芳香族分と飽和分の和が多くなると推察される。

図-3に回収アスファルトの四成分を示す。油を含む回収アスファルトの飽和分と芳香族分の和は、油を含まないものと比べて多くなる傾向であるが、増分は多くても2.0%である。油の含有量は最大でもアスファルト量の5.4%であることから、油がアスファルトの四成分に及ぼす影響は小さかったと考えられる。

(2) 赤外吸収スペクトル分析

図-4にアスファルト、作動油および軽油の赤外吸収スペクトルを示す。なおここでは、各サンプルのスペクトルの形状を比較することとし、その比較を容易にするために、作動油と軽油のスペクトルを縦軸方向にずらした。そのため縦軸の吸光度の値を表示していない。

結果をみると、アスファルトのスペクトルの形状と、作動油または軽油のスペクトルの形状にほとんど違いはなかった。アスファルトに対して作動油や軽油に特有の

官能基がないといえる。このことから、回収アスファルトが作動油または軽油を含んでいたとしても、油を含まないものとの違いは生じないと推察される。

図-5にアスファルト、As 作動油 2.7%および As 軽油 2.7%の赤外吸収スペクトルを示す。上記の推察のとおり、油の有無で回収アスファルトのスペクトルに違いは生じなかった。油の含有量が5.4%でも同様であった。

(3) TG-DTA/MS

TG-DTAの結果は峰岸²⁾と同様の結果¹⁾であったため、ここではTG-DTAと同時にを行ったMSの結果のみを示す。なお、以降で示す結果の理解を助けるため、図-6にMSで得られる結果のイメージを示す。MS装置は、示差熱天秤による昇温過程で気化したサンプルの成分をイオン化し、任意の温度ごとにイオンの数を検出する。温度ごとに検出したイオンの数を図化したものをトータルイオンクロマトグラム(以下、TIC)という。また、ある温度で検出したイオンについて、その質量分布を図化したものをマススペクトルという。縦軸の強度はイオンの数に相当する。TICでは気化がどの温度でどの程度生じたかを確認できる。マススペクトルでは気化した成分の化学構造に関する情報が得られる。

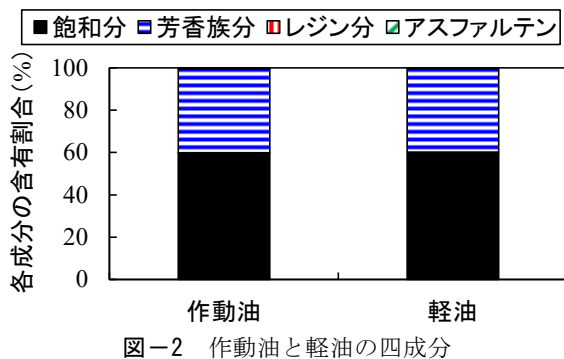


図-2 作動油と軽油の四成分

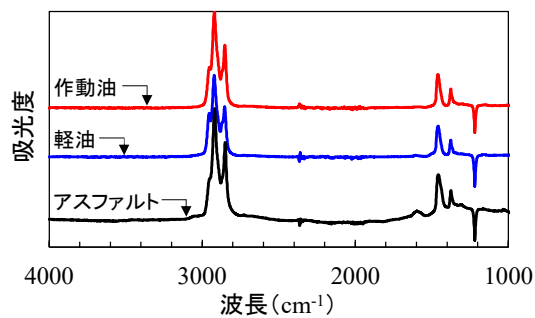


図-4 アスファルト、作動油、軽油の赤外吸収スペクトル

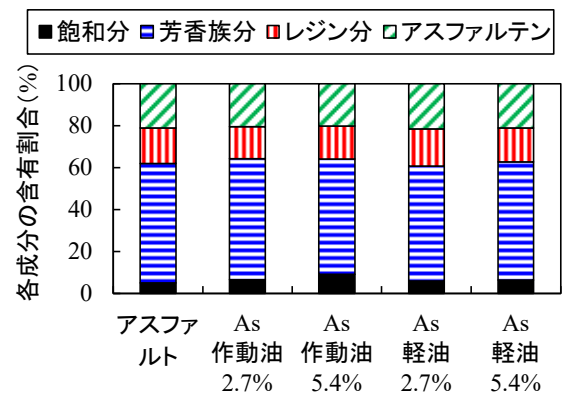


図-3 回収アスファルトの四成分

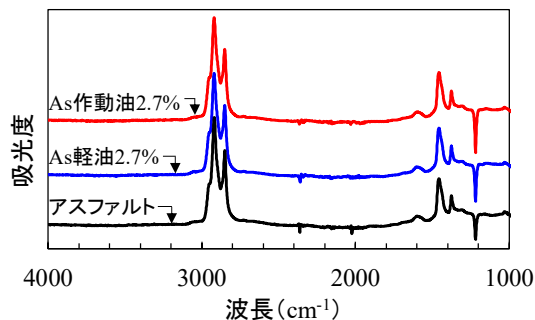


図-5 アスファルト、As 作動油 2.7%、As 軽油 2.7%の赤外吸収スペクトル

図-7にアスファルト, 作動油および軽油のTICを示す. 作動油の強度は小さかったため, 別に示す. アスファルトのピークは約 490°C, 作動油のピークは約 320°C, 軽油のピークは約 170°C である. 作動油と軽油のピーク温度がアスファルトより低い理由は, 作動油と軽油の沸点がアスファルトよりも低いためと考えられる.

図-8にはAs 作動油のTICを示す. As 作動油 5.4%では約 320°Cにおいて, 作動油に由来するイオン強度の増加が確認されるが, As 作動油 2.7%では確認されない. 図-9にはAs 軽油のTICを示す. 軽油の含有量に関わらず, 100°Cから350°Cにかけて軽油に由来するイオン強度の増加が確認される. 回収アスファルトが油を含む場合には, 油単体で検出されるピークの温度付近において, ピーク

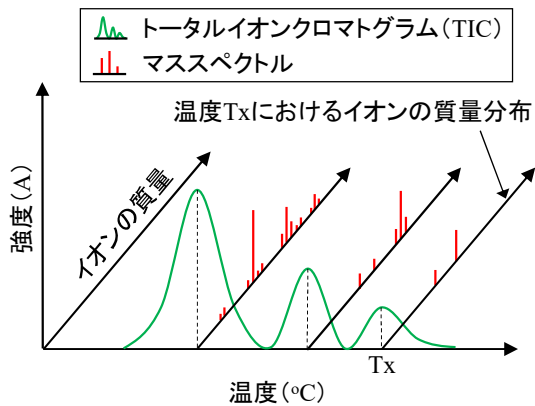
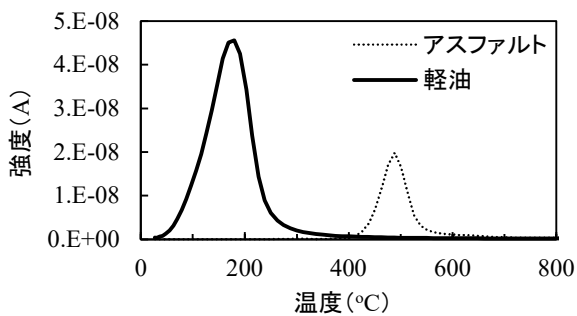
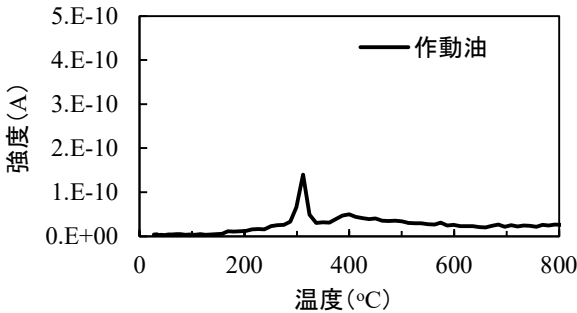


図-6 MSで得られる結果のイメージ



a) アスファルトと軽油



b) 作動油

図-7 アスファルト, 作動油および軽油のTIC

が現れると考えられる.

次に, TICで確認された油由来のピークのマスペクトルを確認する. 図-10にAs 作動油 5.4%の320°Cでのマスペクトルを示し, 比較として作動油を示す. 横軸の

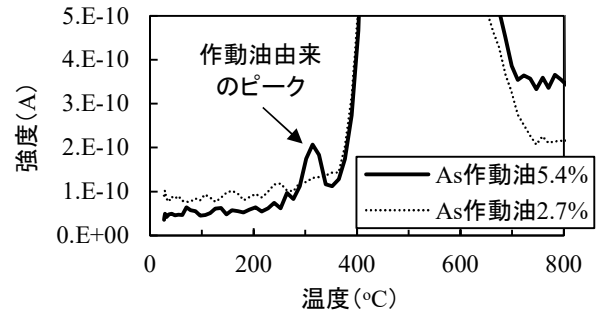


図-8 As 作動油のTIC

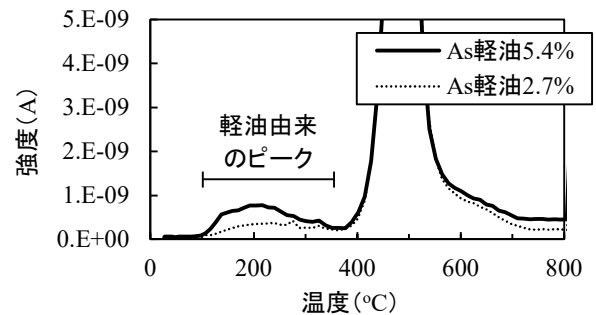
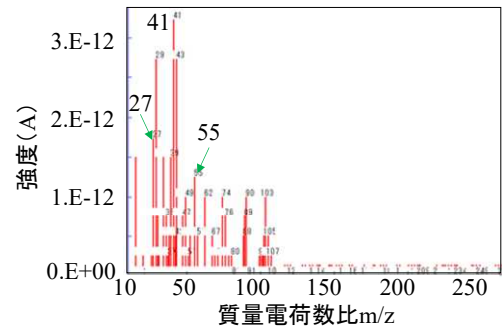
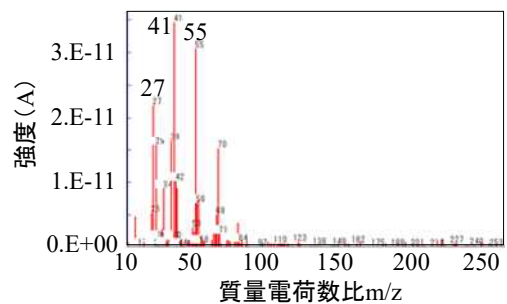


図-9 As 軽油のTIC



a) As 作動油 5.4%



b) 作動油

図-10 As 作動油と作動油の320°Cでのマスペクトル

質量電荷数比（以下、 m/z ）はイオンの質量で、分子量に相当する。As 作動油のマススペクトルは、作動油と比べるとアスファルトの影響により複雑なものとなっていたが、作動油で確認された等間隔に連続するピーク ($m/z=27, 41, 55$) が確認された。これらは、炭素数 n が 2~4 の n -アルケンのイオン ($C_nH_{2n-1}^+$) であると推定される。

図-11 には、As 軽油 2.7% の 170°C でのマススペクトルを示す。炭素数 n が 2~4 の n -アルケンのイオンに加えて、炭素数 n が 2~5 の n -アルカンのイオン ($C_nH_{2n+1}^+$, $m/z=29, 43, 57, 71$) が確認される。なお、一般に軽油に含まれる n -アルカンは炭素数 10 ($m/z \geq 141$) 以上といわれているが⁵⁾、図-11 ではほとんど確認されなかった。この原因として、気化した n -アルカンが MS 装置でイオン化された際に、その多くが断片化し（図-12）、 n -アルカンの分子イオン（断片化していないイオン）が少なかったこと、および TG-DTA/MS 装置の仕様上、 m/z が大きい領域のイオンの検出感がよくないことが挙げられる。

3.4 考察

得られた結果をまとめると、回収アスファルトが作動油または軽油を含む場合には、TG-DTA/MS で得られる TIC において、100°C から 350°C の間にピークが現れる（図-8, 図-9）。そのピークのマススペクトルでは、油の構成成分である炭化水素（ n -アルケンまたは n -アルカン）の断片化イオンが確認されるため（図-10, 図-11）、回収アスファルトが何らかの油を含むことを推定できる。しかしながら油種を推定することは難しい。なぜなら、TG-DTA/MS 装置の仕様上、 m/z が大きい各種の炭化水素の分子イオンが検出されにくく、油がどのような炭化水素で構成されるかが正確に分からないためである。また、仮に分子イオンを検出できたとしても、マススペクトルが油中の各種炭化水素のスペクトルの重ね合わせとなるため、個々の炭化水素の化学構造を推定することは難しいと考えられる（図-13 上図）。

以上を踏まえると、油種を推定するためには、 m/z が大きい領域のイオンも検出できる MS 装置を用いること、および気化した油を構成する各種炭化水素を極力分離して個々の炭化水素の化学構造を推定しやすくし（図-13 下図）、油がどのような炭化水素で構成されるかを知る必要がある。

その分離・分析方法としては、ガスクロマトグラフ質量分析（Gas Chromatography/ Mass Spectrometry, 以下、GC/MS）が挙げられる。この分析は、気化したサンプルを化学的および物理的性質により分離したうえで MS を行うものであり、東郷・水落⁶⁾や藤原ら⁷⁾は GC/MS

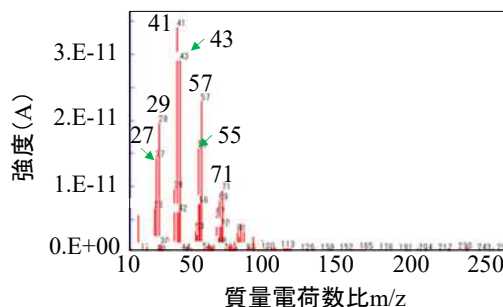


図-11 As 軽油 2.7% の 170°C でのマススペクトル

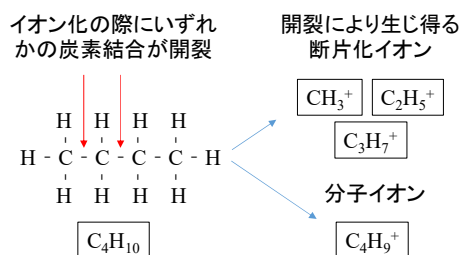


図-12 MS 装置によるブタン C_4H_{10} のイオン化概念図

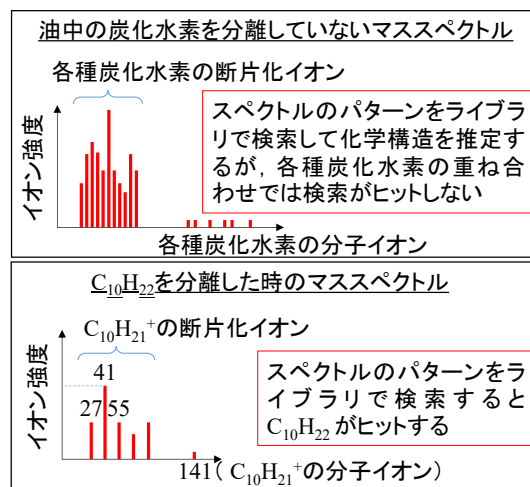


図-13 油の成分の分離有無のマススペクトルの概念図

が鉱物油の油種の識別に有効であることを報告している。ただし、東郷・水落⁶⁾や藤原ら⁷⁾は、油単体に対して GC/MS を行ったものの、油を含む回収アスファルトに対しては行っていない。そのため、回収アスファルトに含まれる油の油種を GC/MS により推定できるかは不明である。

東郷・水落⁶⁾や藤原ら⁷⁾の分析では、油を気化させるための加熱温度を 200°C または 230°C に設定した。本章で得た結果によると、回収アスファルトに含まれる油由来の気化が 350°C まで確認されたことから、加熱温度が 200°C または 230°C では、回収アスファルトに含まれる油

の一部しか気化しないと考えられる。回収アスファルト中の油のように含有量が微量の場合には、加熱温度が低いと気化する油の量が少なく、油種の推定精度が下がることが懸念される。

そこで本研究では、既往の加熱温度よりも高温で加熱を行い、まずはアスファルトから油を極力気化させ、気化させた油の各種成分を GC/MS 装置により分離し検出する。そのために、高温での加熱が可能な熱分解-GC/MS (Pyrolysis - GC/MS, 以下, Pyro-GC/MS) を用いることとし、次章では Pyro-GC/MS により回収アスファルトに含まれる油の油種推定を検討する。

なお、GC-FID を用いて油種推定を行う方法⁸⁾も考えられるが、Pyro-GC/MS は GC-FID よりも物質の検出感度が高いため⁹⁾、回収アスファルトに含まれる油のように、油の濃度が低い試料の分析には Pyro-GC/MS の方が適していると考えられる。また、Pyro-GC/MS は、GC-FID や GC/MS とは違い、固体試料をそのまま分析できるため、油を含む回収アスファルトの前処理を必要としない。以上より、本研究では Pyro-GC/MS を用いることとする。

4. Pyro-GC/MSによる回収アスファルトに含まれる油の油種推定の検討

4.1 Pyro-GC/MSについて

Pyro-GC/MS は、熱分解装置と GC/MS 装置で構成される。本研究に用いた熱分解装置は加熱炉型であり、プログラムした温度でサンプルを加熱する。

GC/MS 装置については構成概略図を図-14 に示す。熱分解装置で気化された成分は、インターフェースに向けて GC 装置内を移動する。このとき、気化された個々の成分がカラム内を移動する時間は、化学的および物理的性質に起因して異なるため、気化された個々の成分はカラム内で分離されてインターフェースに到達する。分離され

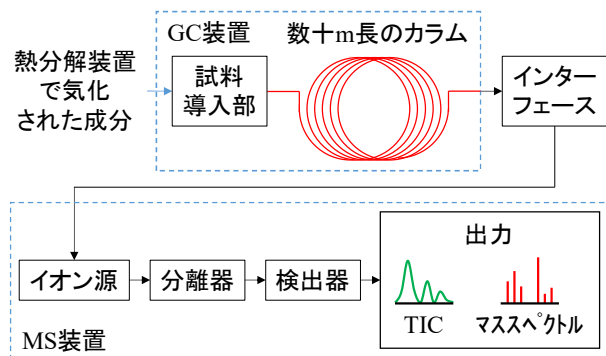


図-14 GC/MS 装置の構成概略図

た個々の成分は MS 装置に導入されイオン源でイオン化される。MS 装置はイオンを検出し、TIC やマススペクトルを出力する。GC/MS の場合、図-6 の TIC の横軸が保持時間となる。保持時間とは、GC 装置の試料導入部から MS 装置の検出器までの移動時間である。

4.2 分析方法

使用装置は、PY-3030D 型熱分解装置 (フロンティアラボ製) と JMS-Q1050GC 型 GC/MS 装置 (日本電子製) である。GC 装置のカラムには、DB1ms (60m×0.25mm×0.25m, J&W 製) を用いた。MS におけるイオン化法は電子イオン法とした。サンプルは前章と同じとし (表-3), サンプル重量は約 0.3mg とした。加熱雰囲気には不活性ガスとしてヘリウムを用いた。

加熱は 350°C と 600°C の二段階方式にて実施した。この方式により、サンプルをまず 350°C で加熱し、回収アスファルト中の油を気化させ、気化させた油に対して GC/MS を行った。次に、残ったサンプルを 600°C で再加熱し気化させ、GC/MS を行った。350°C は、前章の TG-DTA/MS において、油由来の成分の気化が 350°C まで確認されたことにもとづき設定した。原油から各種油を沸点分流するときの温度が一般に 350°C であることから⁵⁾、少なくともアスファルトから軽油を気化させることに関しては 350°C は妥当な温度であると考えられる。

4.3 アスファルトおよび油単体に関する分析結果

図-15 にアスファルト、作動油および軽油の TIC を示す。

アスファルトについて、加熱温度 600°C での強度は全体的に加熱温度 350°C より大きい。アスファルトのほとんどが 600°C で気化したことを示唆している。加熱温度 600°C の結果に着目すると、保持時間が 5~45 分にシャープなピーク (図中の矢印) が等間隔で連続していた。マススペクトルを確認すると、これらのピークは、アスファルトの構成成分である n-アルケンや n-アルカンに由来するものである。

作動油について、加熱温度 350°C の強度は 600°C よりも大きいことから、350°C において多くの成分が気化したことが分かる。加熱温度 350°C に着目すると、保持時間が 35~50 分に幅広なピーク (図中の範囲) が確認されるとともに、シャープなピークが等間隔かつ連続的に確認された。幅広なピークは、シャープなピークを示す n-アルケンや n-アルカン等の異性体由来のものと考えられる。この幅広なピークは、過去に行われた機械作動油に関する GC/MS でも確認されており⁶⁾、機械作動油に

特徴的なものと考えられる。

軽油について、加熱温度 600°C の強度はゼロに近いことから、350°C の加熱を行った時点でほとんど気化したと考えられる。加熱温度 350°C の結果に着目すると、保持時間が 15~40 分にシャープなピークが等間隔で連続していた。軽油で現れた等間隔のピークは、炭素数が 10~27 の n-アルカンであり、東郷・水落⁶⁾や藤原ら⁷⁾が行った軽油単体に対する GC/MS での炭素数とほぼ一致する。

以上を踏まえると、作動油を含む回収アスファルトの場合には、加熱温度 350°C における TIC において特に、作動油に特徴的な幅広なピークが現れ、軽油を含む回収アスファルトの場合には、加熱温度 350°C における TIC の保持時間 15~40 分にシャープなピークが等間隔かつ連続的に現れると推察される。また、加熱温度 600°C で

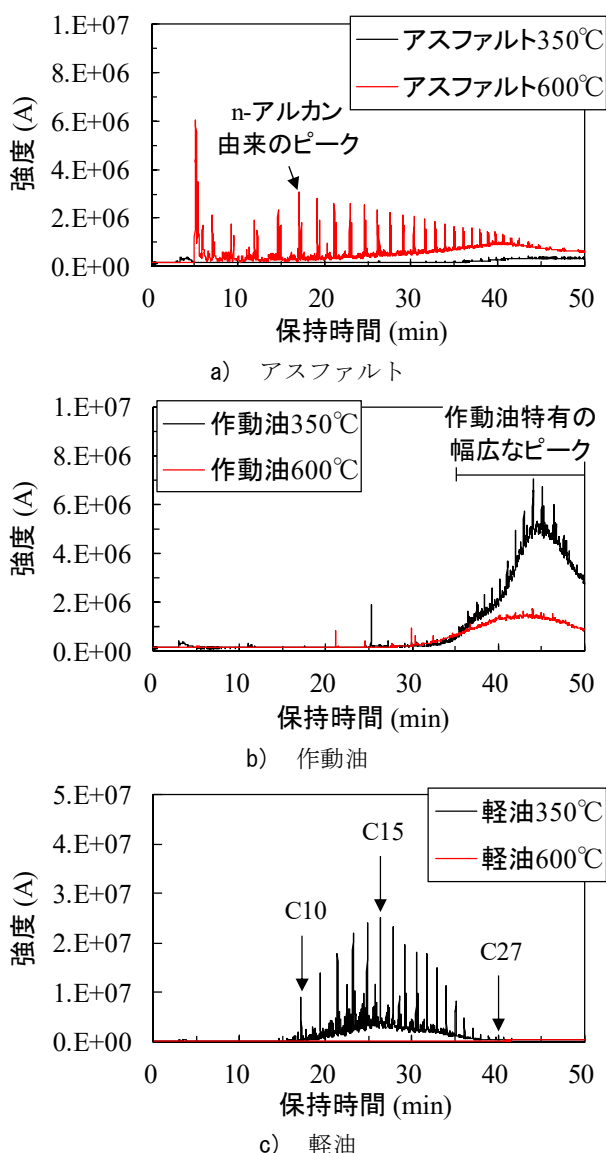


図-15 アスファルト、作動油および軽油の TIC

はアスファルトの気化が卓越するため油由来のピークがほとんど現れないと推察される。

4.4 油を含む回収アスファルトに関する分析結果

As 作動油と As 軽油の加熱温度 600°C での TIC は、アスファルト由来のピークが卓越し、アスファルトの加熱温度 600°C での TIC (図-15a)とほぼ同じ結果であることが確認されたため、以降では加熱温度 350°C の結果のみを示す。

(1)As作動油の結果

図-16 に As 作動油の加熱温度 350°C における TIC を示す。比較としてアスファルトの TIC を併記した。なおここでは、各サンプルのピークのパターンを比較することとし、その比較を容易にするために、As 作動油 2.7%と 5.4%の結果を縦軸方向にずらした。図には、縦軸に値を示す代わりにスケールを示す。As 軽油の結果についても同様の表示方法とした。

作動油の含有量に関わらず、保持時間が 35~50 分に作動油に特有の幅広なピークが現れた。ただし、作動油の場合とは異なり、As 作動油では幅広なピークの中に 2 つの極大ピークが確認された。保持時間 40 分付近の極大ピークは、アスファルトの存在の影響を受けたものと考えられる。

なお、As 作動油 2.7%に対する TG-DTA/MS の TIC では、作動油由来のピークが検出されなかったが (図-8)、Pyro-GC/MS では作動油由来のピークが確認された。これは MS 装置の検出感度の違いによるものと考えられる。

(2)As軽油の結果

図-17 に As 軽油の加熱温度 350°C における TIC を示す。軽油の含有量に関わらず、n-アルカンのピークが等間隔かつ連続的に確認されるものの、軽油で確認された炭素

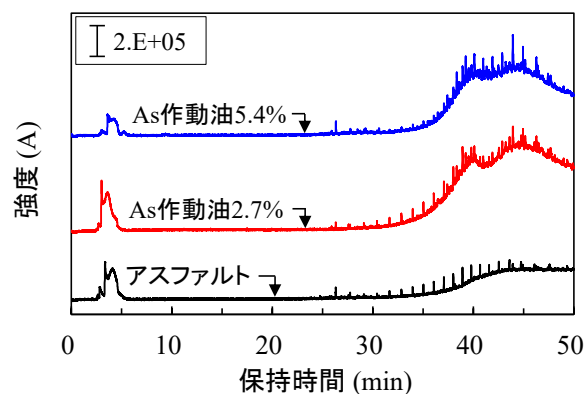


図-16 As 作動油の加熱温度 350°C における TIC

数が 12 以下のピークが現れなかった。これは、Pyro-GC/MS に供する前の、WT 供試体の作製、屋外暴露およびアスファルト回収のいずれかの段階で、軽油の軽質成分が気化したためであると推察される。

4.5 考察

本章の結果より、熱分解装置によりサンプルを 350°C で加熱すると、アスファルトを極力含まずに油を気化させることのできるため、Pyro-GC/MS においてサンプルを 350°C で加熱することが油種の推定に有効であると考えられる。

回収アスファルトが機械作動油を含む場合には、加熱温度 350°C で得られる TIC において、機械作動油の構成成分である n-アルカン等とその異性体由来するピークが保持時間 35~50 分に現れる。

一方、回収アスファルトが軽油を含む場合には、サンプル調整までに軽油中の軽質なアルカンが気化してしまうため、軽油中の炭素数 10~27 の n-アルカンのうち、炭素数 13 以上のピークが現れる。各種油における n-アルカンの炭素数には表-4 のように、ある程度の目安があるため、これを踏まえると回収アスファルトが軽油を含む場合には、軽油もしくは A 重油と推定されることになる。また、A 重油には、軽油と A 重油を区別するための識別剤（クマリン）が添加されており、GC/MS ではクマリンを検出できるため¹⁰、Pyro-GC/MS により軽油と A

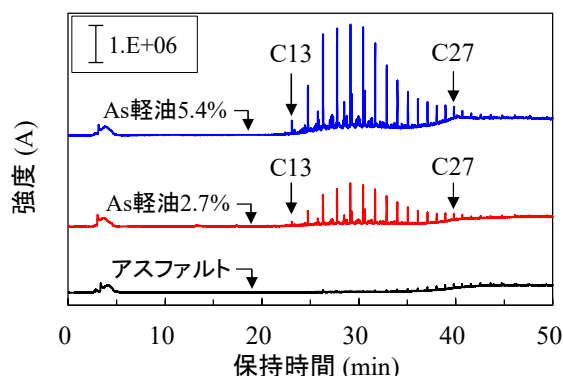


図-17 As 軽油の加熱温度 350°C における TIC

表-4 各種油における n-アルカンの炭素数^{6), 7), 10)}

油種	n-アルカンの炭素数n
ガソリン	5~12
灯油	6~17
軽油	7~26
A重油	9~27
C重油	9~34

重油も識別できると考えられる。

なお本研究では分析していないが、仮に回収アスファルトが灯油を含む場合、表-4 を参考にすると、分析用にサンプルを調製しても炭素数 13~17 の n-アルカンが残ると考えられるため、Pyro-GC/MS により推定できる可能性がある。一方、回収アスファルトがガソリンを含む場合には、炭素数 12 以下の n-アルカンがサンプル調整までに気化してしまうため、表-4 を参考にすると Pyro-GC/MS では推定することは難しいと考えられる。

5. まとめ

本研究では、組成分析、赤外吸収スペクトル分析および TG-DTA/MS により回収アスファルトに含まれる油の油種推定の可能性を検討した。その結果にもとづき、油種を推定する新たな方法として Pyro-GC/MS を検討した。得られた知見を以下に示す。

- (1) 組成分析と赤外吸収スペクトル分析では、油の有無による回収アスファルトの性状の違いは小さく、油の有無の判別は困難である。
- (2) 軽油または作動油を含む回収アスファルトの場合、TG-DTA/MS で得られる TIC において、油由来のピークが 100~350°C に現れる。そのピークのマススペクトルでは、n-アルケンや n-アルカンの断片化イオンが検出されるため、回収アスファルトが何らかの油を含むことを推定できる。
- (3) 油を含む回収アスファルトに対して二段階加熱方式の Pyro-GC/MS を行う際に、一段回目の加熱温度を 350°C に設定すると、アスファルトを極力含まずに油を気化させることができるため、油の成分を GC/MS に供することができる。
- (4) Pyro-GC/MS で得られる TIC によれば、回収アスファルトが機械作動油を含む場合、保持時間 35~50 分に n-アルカン等とその異性体由来するピークが現れる。回収アスファルトが軽油を含む場合には、炭素数 13~27 の n-アルカンに由来するピークが現れる。
- (5) 上記の傾向に基づけば Pyro-GC/MS により、回収アスファルトが機械作動油を含むことを推定できる。また、回収アスファルトが軽油を含む場合には、n-アルカンの炭素数とクマリンの有無を目安として、回収アスファルトが軽油を含むと推定できると考えられる。

6. おわりに

本研究において、Pyro-GC/MSによる分析に軽油または機械作動油を含む回収アスファルトを用いた。機械作動油に関しては、メーカーやグレード等の違いで含有成分が異なる可能性があるため、異なる種類の作動油を含む回収アスファルトに対しても、Pyro-GC/MSの適用性を検証する必要がある。また、ガソリンや灯油など今回分析を行わなかった鉱物油に対しても、4章(5)の最後の段落で述べた推定の検証が必要である。以上の検証は今後の検討課題としたい。

また、本研究では、油種の推定のためにPyro-GC/MSを用いたが、仮に回収アスファルトに油以外の未知の物質が含まれていたとしても、マススペクトルに対してライブラリ検索を行うことにより、Pyro-GC/MSならその物質を同定できる可能性がある。そのため、Pyro-GC/MSをアスファルト中の異物分析技術として応用することも考えられる。これについても今後研究を行うこととしたい。

(2020年02月12日受付)

参考文献

- 1) 河村直哉, 坪川将丈: 油が混入したアスファルト混合物中のアスファルトの性状, 土木学会第73回年次学術講演会, V-707, 2018.
- 2) 峰岸順一: 低騒音舗装の油によるポットホールの原因究明と抑制対策の検討, 土木学会舗装工学論文集, Vol. 8, pp. 81-91, 2003.
- 3) 国土交通省航空局監修: 空港土木工事共通仕様書, (一財) 港湾空港総合技術センター, pp. 2_64-2-65, 2019.
- 4) (社) 日本道路協会: 舗装調査・試験法便覧, 2007.
- 5) 藤田和男, 島村常男, 井原博之: トコトンやさしい石油の本, 日刊工業新聞社, 2014.
- 6) 東郷孝俊, 水落敏朗: 鉱物油のGC/MSによる油種識別方法の検討, 福岡市保健環境研究所報, Vol. 34, pp. 47-52, 2009.
- 7) 藤原英隆, 鈴木元治, 吉岡昌徳, 中野武: 鉱物油による環境汚染時のGC-MSを用いた汚染成分の分析事例, 兵庫県立健康環境学研究センター紀要, Vol. 25, pp. 23-27, 2005.
- 8) 環境省webサイト (中央環境審議会土壤農薬部会土壤汚染技術基準等専門委員会報告書「油汚染対策ガイドライン - 鉱油類を含む土壤に起因する油臭・油膜問題への土地所有者等による対応の考え方 -」, 2019年8月9日確認), <https://www.env.go.jp/water/dojo/oil/index.html>
- 9) (社) 日本分析化学会: 基本分析化学, 朝倉書店, p. 91, 2004.
- 10) 下尾和歌子, 田中克正, 下濃義弘: GC/MSデータベースを用いた鉱物油の油種判別方法の検討, 山口県環境保健センター所報, Vol. 53, pp. 61-64, 2010.