

## 報 文

ポリビニルアルコールゲルを用いるゲル浸透クロマトグラフィー  
におけるポリ塩化ビフェニルと絶縁油の分離メカニズム澤津橋徹哉<sup>®1</sup>, 塚原千幸人<sup>1</sup>, 馬場 恵吾<sup>2</sup>, 橋本 知子<sup>3</sup>,  
篠田 晶子<sup>4</sup>, 大井 悦雅<sup>5</sup>, 本間 善夫<sup>6</sup>, 三浦 則雄<sup>7</sup>

ポリ塩化ビフェニル (PCB) 迅速分析に有効なクリーンアップ剤であるポリビニルアルコール (PVA) ゲル上での PCB と絶縁油の分離メカニズムの解明を試みた。アセトン移動相における、脂肪族炭化水素、アルキルベンゼン、多環芳香族炭化水素、及びこれらの各塩素化物の溶出位置を確認した。これより、絶縁油はサイズ排除作用、PCB はサイズ排除作用と分配作用が働いており、検討した化合物の溶出位置と、有機概念図の指標として用いられる無機性/有機性との間に良好な比例関係が確認された。これらの関係から、PVA ゲル上では無機性/有機性が大きな PCB では分配作用が強く働くため、絶縁油との分離が達成されることが分かった。この分離メカニズムは、van't Hoff プロットから求めた熱力学量 ( $\Delta H$ ) から説明することができ、PVA ゲル上の分離特性は、無機性/有機性及び熱力学量を用いて評価することが可能となった。

## 1 緒 言

近年、ダイオキシン類をはじめとする残留性有機汚染物質 (POPs) による環境問題が顕在化し、世界中でそれら化学物質の廃絶が求められている。その中でもポリ塩化ビフェニル (PCB) は環境汚染や公害問題を契機にその毒性が注目され、その処理が国際的に急務となっている<sup>1)~4)</sup>。PCB 無害化処理において、分解・洗浄装置から排出される試料中の PCB を迅速に検出することが求められている。ところが、PCB の公定分析法<sup>5)6)</sup>は、分析操作が非常に煩雑で多くの時間を要するために、処理状況に応じた迅速な判定と反応へのすみやかなフィードバックが困難となっている。

PCB 分析において、共存する絶縁油は PCB と同じような挙動を示し、ガスクロマトグラフィー (GC) でも両者を分離して検出することは困難であり、妨害が顕著である<sup>7)~9)</sup>。絶縁油を除去するためには、液々分配、酸分解、

シリカゲルクロマトグラフィーなどの様々な前処理を行わなければならない。それをいかに迅速かつ効率的に行うかが、PCB 迅速分析において大きな課題であった。そのため、様々な PCB 迅速分析法が検討されてきたが<sup>10)~17)</sup>、その中でもポリビニルアルコールゲル (PVA) を用いたゲル浸透クロマトグラフィーが迅速性と分析精度の面から有効である。絶縁油濃度が高い場合は、試料をクリーンアップしたときに残存する絶縁油成分のフラグメントイオンが低塩素 PCB の定量に妨害を与えるが、著者らが既報にて検討した PVA カラム 2 本連結では、99~99.5% の絶縁油を除去可能であった<sup>14)</sup>。これまで、PVA における分離特性や分析精度については詳細な検討が行われてきたが、PCB と絶縁油の分離メカニズムはいまだ明らかにされていない。PCB と絶縁油は似かよった分子量分布を有しており、両者はサイズ排除作用のみでは分離されないと考えられ、その他の作用を考察する必要がある。

そこで本研究では、脂肪族炭化水素、アルキルベンゼン、多環芳香族炭化水素、及びこれらの各塩素化物などの様々な有機化合物を用いて、アセトン移動相における PVA ゲル上での PCB と絶縁油の分離メカニズムの検討を行った。

## 2 実 験

## 2.1 試 薬

PCB の標準試料には、GLサイエンス製 KC-300, 400, 500, 600 を *n*-ヘキサン (キシダ化学, PCB 分析用) で希釈した 1000 mg/L の調製液、及び KC-300, 400, 500, 600 を当量混合して調製した KC-Mix (400 mg/L) をそれぞれ

<sup>1</sup> 三菱重工業株式会社長崎研究所: 851-0392 長崎県長崎市深堀町 5-717-1

<sup>2</sup> 三菱エンジニアリング株式会社: 851-0392 長崎県長崎市深堀町 5-717-1

<sup>3</sup> MHIソリューションテクノロジーズ株式会社: 236-8515 神奈川県横浜市金沢区幸浦 1-8-1

<sup>4</sup> 昭和電工株式会社: 105-0815 東京都港区芝大門 1-13-9

<sup>5</sup> 株式会社島津テクノリサーチ: 604-8436 京都府京都市中京区西ノ京三条坊町 2-13

<sup>6</sup> 新潟県立新潟女子短期大学: 950-8680 新潟県新潟市海老ヶ瀬 471

<sup>7</sup> 九州大学産学連携センター: 816-8580 福岡県春日市春日公園 6-1

用いた。絶縁油の標準試料には、出光興産製トランスフォーマーオイル H を *n*-ヘキサンで希釈した 5000 mg/L の調製液を用いた。また、脂肪族炭化水素、アルキルベンゼン、芳香族炭化水素、多環芳香族炭化水素、及びこれらの各塩素化物など (GLサイエンス、東京化成及び昭和電工) の試薬については、アセトン (キシダ化学、PCB 分析用) で希釈した 10 g/L 又は 10 mL/L の調製液を用い、アセトンに溶解できない場合には、*n*-ヘキサン、トルエン (キシダ化学、LC 用)、テトラヒドロフラン (キシダ化学、LC 用) を用いて調製した。

## 2.2 実験方法

液体クロマトグラフ (LC) を用い、一定条件で様々な有機化合物の溶出位置を求めた。LC は、島津製作所製 LC-10A システム (システムコントローラ SCL-10A vp, ポンプ LC-10AD vp, オートサンプラ SIL-10AD vp, デガッサ DGU-14A, オープン CTO-10A vp, フォトダイオードアレイ検出器 SPD-M10A vp, 示差屈折計 RID-10A, フラクションコレクタ FRC-10A) を用い、移動相はアセトン (キシダ化学、LC 用)、流量 0.8 mL/min、恒温槽温度 40°C、注入量 10  $\mu$ L を一定条件とし、PVA ゲルを充填した昭和電工製 Shodex CLNpak PAE-800 (内径 8 mm  $\times$  長さ 300 mm, ゲル径 5  $\mu$ m) カラム 1 本を用いて実験を行った。なお、PCB、絶縁油及びその他の有機化合物の溶出位置の確認には、示差屈折計 (RI) 及びフォトダイオードアレイ (PDA) 検出器を用いた。

## 3 結果及び考察

### 3.1 化合物の溶出位置

LC 実験により確認した各化合物の溶出位置を Table 1, 2 にまとめた。ここで、各化合物の溶出位置 ( $t_x$ ) を一般化するため、示差屈折計で確認した空気成分の溶出位置 ( $t_{Air}$ ) を便宜上 0 とし、それより前に溶出する化合物は負の値、後に溶出する化合物は正の値となるように  $\log(t_x/t_{Air})$  を指標として用いて整理した。また、各化合物の分子量、オクタノール-水分配係数  $\log K_{ow}^{18)}$ 、無機性、有機性の値<sup>19)</sup> を調べ、 $\log(t_x/t_{Air})$  との関係性を評価した。無機性、有機性とは、有機概念図論<sup>20)~23)</sup> で用いられる指標であり、有機化合物の物理化学的物性について、主に van der Waals 力による物性の程度を有機性、また、主に静電的な親和力による物性の程度を無機性とし、化合物の物性を有機性と無機性の組み合わせで表現する際に用いられる。化合物の性質は炭素数に依存する性質、すなわち母体となる炭化水素の性質と、官能基や不飽和基などにより影響される性質との和として定性的に表され、前者の性質を有機性、後者の性質を無機性として扱う。この無機性、有機性の評価値は、物性値や実験などによって求められ、原子団や官能基

ごとに与えられている。

### 3.2 PCB 及び絶縁油の分離作用

ゲル浸透クロマトグラフィーでは、溶出容量  $V$  を  $V_0 + V_1 + V_s$  で表すことができ、 $V_0$  は充填剤との相互作用がない排除限界、 $V_1$  は細孔によるサイズ排除作用、 $V_s$  は充填剤との分配作用を示している。ここで、空気成分は細孔によるサイズ排除作用で溶出し、その溶出位置は分子サイズが小さいために  $V_1$  の最後となる。したがって、空気成分の溶出位置より前に溶出する化合物はサイズ排除作用、後に溶出する化合物は分配作用が働くことになる。

そこで、PCB と絶縁油の分離作用を確認するために、空気成分の溶出位置との比較を行った。PDA 検出器により PCB (KC-300, 400, 500, 600) と絶縁油の溶出位置を調べ、示差屈折計により空気成分の溶出位置を確認した。それぞれのクロマトグラムを比較して Fig. 1 に示す。PVA カラム 1 本での溶出は、絶縁油、空気成分、PCB の順で起こり、空気成分に対して絶縁油が先に、PCB が後に溶出することが分かった。この結果から、絶縁油はサイズ排除作用、PCB はサイズ排除作用と分配作用により溶出しており、PCB は PVA ゲルとの分配作用が働くことよって、絶縁油と分離されて溶出することが分かった。

### 3.3 化合物の骨格構造と溶出順位の関係

PCB と絶縁油の分離作用の違いは、おそらく化合物の骨格構造の違いによると推察されるため、PCB と絶縁油に類似した骨格構造を有する種々の化合物を用いて、それらの溶出位置を調べた。PCB はビフェニル骨格を有するため、ビフェニル、ナフタレンなどの 14 種類の多環芳香族炭化水素を用いた。一方、絶縁油は脂肪族炭化水素類とアルキルベンゼン類からなる混合物であるため、 $C_6 \sim C_{40}$  の脂肪族炭化水素と  $C_6 \sim C_{18}$  のアルキルベンゼン類の計 22 種類を用いた。また、比較のためにゲル浸透クロマトグラフィーで標準物質として用いられるポリスチレン (Shodex, STANDARD SL-105) についても溶出位置を確認した。

Fig. 2 に脂肪族炭化水素類、アルキルベンゼン類及び多環芳香族炭化水素類の分子量と  $\log(t_x/t_{Air})$  との関係性を示す。空気成分の溶出位置である  $\log(t_x/t_{Air}) = 0$  と比較して、分子量の大きなポリスチレン、脂肪族炭化水素類及び一部のアルキルベンゼン類は先に溶出するために負の値を示した。一方、多環芳香族炭化水素類はすべて空気よりも後で溶出するために、 $\log(t_x/t_{Air})$  は正の値を示した。したがって、PCB と絶縁油に対しては、前項で示した各分離作用が働いていると考えられる。同じ分子量の脂肪族炭化水素類と多環芳香族炭化水素類では溶出位置が大きく異なることから、その分離作用の違いは化合物の骨格構造の

Table 1 Elution characteristics from PVA gel and several properties of various organic compounds (aliphatic hydrocarbons, aromatic hydrocarbons, alkylbenzenes, polycyclic aromatic hydrocarbons)

| Organic compound         | Retention time/min | Log( $t_x/t_{Air}$ ) | Molecular weight | Organic value | Inorganic value | Log $K_{ow}$ |
|--------------------------|--------------------|----------------------|------------------|---------------|-----------------|--------------|
| Tetracontane             | 9.78               | -0.1068              | 562              | 800           | 0               | 19.99        |
| Hexatriacontane          | 9.87               | -0.1025              | 506              | 720           | 0               | 18.02        |
| Triaccontane             | 10.05              | -0.0947              | 422              | 600           | 0               | 15.07        |
| Pentaicosan              | 10.23              | -0.0869              | 352              | 500           | 0               | 12.60        |
| Eicosane                 | 10.47              | -0.0769              | 282              | 400           | 0               | 10.16        |
| Octadecane               | 10.58              | -0.0725              | 254              | 360           | 0               | 9.18         |
| Hexadecane               | 10.70              | -0.0674              | 226              | 320           | 0               | 8.20         |
| Tridecane                | 10.92              | -0.0586              | 184              | 260           | 0               | 6.73         |
| Dodecane                 | 11.01              | -0.0552              | 170              | 240           | 0               | 6.23         |
| Undecane                 | 11.10              | -0.0515              | 156              | 220           | 0               | 5.74         |
| Decane                   | 11.20              | -0.0476              | 142              | 200           | 0               | 5.25         |
| Nonane                   | 11.31              | -0.0433              | 128              | 180           | 0               | 4.76         |
| Octane                   | 11.44              | -0.0387              | 114              | 160           | 0               | 4.27         |
| Heptane                  | 11.57              | -0.0335              | 100              | 140           | 0               | 3.78         |
| Hexane                   | 11.73              | -0.0277              | 86               | 120           | 0               | 3.29         |
| Toluene                  | 13.02              | 0.0177               | 92               | 140           | 15              | 2.69         |
| Fluorobenzene            | 13.09              | 0.0201               | 95               | 125           | 20              | 2.27         |
| Cyanobenzene             | 13.32              | 0.0277               | 103              | 160           | 85              | 1.56         |
| Benzene                  | 13.34              | 0.0283               | 78               | 120           | 15              | 2.13         |
| Chlorobenzene            | 13.35              | 0.0286               | 113              | 160           | 25              | 2.18         |
| Acetophenone             | 13.44              | 0.0313               | 120              | 160           | 80              | 1.58         |
| Bromobenzene             | 13.55              | 0.0349               | 157              | 180           | 25              | 2.99         |
| Nitrobenzene             | 13.72              | 0.0404               | 123              | 190           | 85              | 1.79         |
| Phenol                   | 13.98              | 0.0485               | 94               | 120           | 115             | 1.46         |
| Aniline                  | 14.43              | 0.0624               | 93               | 120           | 85              | 0.84         |
| Benzoic acid             | 15.01              | 0.0795               | 122              | 140           | 165             | 1.87         |
| Benzaldehyde             | 13.98              | 0.0484               | 106              | 140           | 80              | 1.71         |
| Dodecylbenzene           | 11.04              | -0.0538              | 246              | 360           | 15              | 7.94         |
| Decylbenzene             | 11.24              | -0.0463              | 218              | 320           | 15              | 6.96         |
| Butylbenzene             | 12.12              | -0.0136              | 134              | 200           | 15              | 4.01         |
| Propylbenzene            | 12.34              | -0.0057              | 120              | 180           | 15              | 3.57         |
| Xylene                   | 12.88              | 0.0131               | 106              | 160           | 15              | 3.09         |
| Biphenyl                 | 13.35              | 0.0287               | 154              | 240           | 30              | 3.38         |
| Naphthalene              | 13.83              | 0.0440               | 128              | 200           | 60              | 3.01         |
| Pentacene                | 14.16              | 0.0542               | 278              | 440           | 165             | 6.70         |
| Anthracene               | 14.42              | 0.0619               | 178              | 280           | 105             | 4.35         |
| Naphthacene              | 15.34              | 0.0890               | 228              | 360           | 120             | 5.76         |
| <i>p</i> -Terphenyl      | 13.34              | 0.0282               | 230              | 360           | 45              | 5.52         |
| Benzophenone             | 13.30              | 0.0269               | 182              | 260           | 95              | 3.18         |
| Dibenzofuran             | 14.04              | 0.0504               | 168              | 240           | 60              | 4.12         |
| Dizeno- <i>p</i> -dioxin | 14.01              | 0.0497               | 184              | 240           | 80              | 4.34         |
| Anthraquinone            | 15.22              | 0.0855               | 208              | 280           | 235             | 3.39         |
| Xanthene                 | 13.89              | 0.0458               | 182              | 260           | 60              | 4.23         |
| Diphenyl ether           | 12.96              | 0.0157               | 170              | 240           | 50              | 4.05         |
| Fluorene                 | 14.25              | 0.0568               | 166              | 260           | 40              | 4.02         |
| Xanthenes                | 15.24              | 0.0862               | 196              | 260           | 190             | 3.84         |

違いに起因していると推測される。Fig. 3 には、各化合物の分子量と  $\log K_{ow}$  の関係を示した。脂肪族炭化水素類、アルキルベンゼン類及び多環芳香族炭化水素類のいずれの化合物も、分子量が大きくなるほど  $\log K_{ow}$  が大きくなる傾向が見られる。これは分子量が大きくなるほど疎水性が高くなることを示している。多環芳香族炭化水素類は、同じ分子量の脂肪族炭化水素類及びアルキルベンゼン類に比べて  $\log K_{ow}$  が小さく、親水性が強いため、PVA ゲルとの分配作用が働きやすいことを示している。すなわち、脂肪族炭化水素類及びアルキルベンゼン類は、分子サイズの違いで溶出されるのに対して、多環芳香族炭化水素類は分配

作用が働くために溶出が遅くなる傾向が見られたと考えられる。

### 3.4 置換基効果

PCB と絶縁油は塩素の有無による構造的な違いがあるため、塩素による置換基効果について検討を行った。置換基の影響を評価しやすくするために、ベンゼンにおける置換基効果を検討した。ベンゼンに  $CH_3$ ,  $OH$ ,  $NH_2$ ,  $COOH$ ,  $F$ ,  $CN$ ,  $Cl$ ,  $Br$ ,  $CHO$ ,  $CH_3CO$ ,  $NO_2$  をそれぞれ置換した一置換ベンゼン化合物について、 $\log(t_x/t_H)$  を指標として用いて、ベンゼンの溶出位置 ( $t_H$ ) との比較を行った。

Table 2 Elution characteristics from PVA gel and several properties of various chlorinated organic compounds (chlorinated aliphatic hydrocarbons, chlorinated aromatic hydrocarbons, chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons)

| Organic compound         | Retention time/min | Log( $t_x/t_{Air}$ ) | Molecular weight | Organic value | Inorganic value | Log $K_{ow}$ |
|--------------------------|--------------------|----------------------|------------------|---------------|-----------------|--------------|
| Chlorooctane             | 11.86              | -0.0229              | 149              | 200           | 10              | 4.52         |
| Chlorodecane             | 11.60              | -0.0326              | 177              | 240           | 10              | 5.51         |
| Chlorododecane           | 11.38              | -0.0408              | 205              | 280           | 10              | 6.49         |
| Chlorooctadecane         | 10.91              | -0.0592              | 289              | 400           | 10              | 9.44         |
| Chlorotoluene            | 13.13              | 0.0214               | 127              | 180           | 25              | 3.42         |
| Chloro- <i>p</i> -xylene | 13.06              | 0.0189               | 141              | 200           | 25              | 3.73         |
| Phenylpropylchloride     | 12.86              | 0.0123               | 155              | 220           | 25              | 3.78         |
| Chlorobenzene            | 13.35              | 0.0286               | 113              | 160           | 25              | 2.18         |
| Dichlorobenzene          | 13.43              | 0.0312               | 148              | 200           | 35              | 3.38         |
| Trichlorobenzene         | 13.52              | 0.0340               | 183              | 240           | 45              | 4.02         |
| Tetrachlorobenzene       | 13.60              | 0.0367               | 218              | 280           | 55              | 5.02         |
| Pentachlorobenzene       | 13.65              | 0.0383               | 253              | 320           | 65              | 5.17         |
| Hexachlorobenzene        | 13.89              | 0.0457               | 288              | 360           | 75              | 5.86         |
| Hexachlorocyclohexane    | 13.64              | 0.0378               | 294              | 360           | 70              | 3.61         |
| Chlorobiphenyl           | 13.14              | 0.0216               | 189              | 280           | 40              | 4.40         |
| Chloronaphthalene        | 13.76              | 0.0416               | 163              | 240           | 70              | 3.81         |
| Chlorobenzophenone       | 12.98              | 0.0162               | 217              | 300           | 105             | 3.79         |
| Chloroanthraquinone      | 15.01              | 0.0795               | 243              | 320           | 245             | 3.99         |
| Dichloroanthracene       | 15.04              | 0.0804               | 247              | 360           | 125             | 5.63         |
| Chlorophenol             | 14.33              | 0.0592               | 129              | 160           | 125             | 2.16         |
| Dichlorophenol           | 14.43              | 0.0624               | 163              | 200           | 135             | 2.80         |
| Trichlorophenol          | 14.46              | 0.0633               | 197              | 240           | 145             | 3.45         |
| Pentachlorophenol        | 14.89              | 0.0761               | 266              | 320           | 165             | 4.74         |
| Chloroacetophenone       | 13.69              | 0.0396               | 155              | 200           | 90              | 1.93         |
| Chlorobenzaldehyde       | 13.90              | 0.0460               | 141              | 180           | 90              | 2.35         |
| Chlorobenzoic acid       | 14.85              | 0.0748               | 157              | 180           | 175             | 2.18         |
| Dichlorobenzoic acid     | 14.95              | 0.0776               | 191              | 220           | 185             | 2.82         |

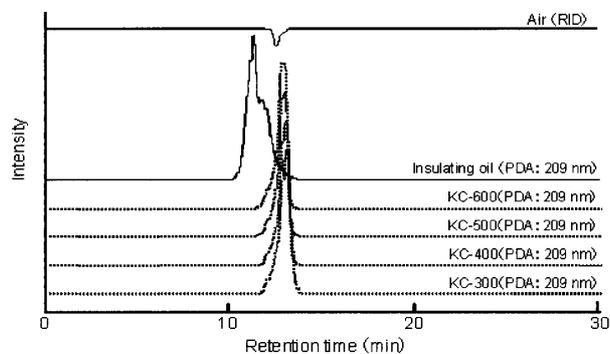


Fig. 1 Elution characteristics for KC-300, 400, 500, 600, insulating oil and air from PVA gel

Chromatographic conditions : mobile phase ; acetone, temperature ; 40°C, flow rate ; 0.8 mL/min, detector ; refractive index (RI) detection (air) and photodiode array (PDA) detection at 209 nm (PCB and insulating oil). Solid line : air and insulating oil (5000 mg/L), dotted line : KC-300, 400, 500, 600 (1000 mg/L).

一置換ベンゼンの溶出位置は、置換基の電子供与性や電子吸引力との関係又は分子量との相関は見られなかったが、Fig. 4 に示すように無機性/有機性との間に比較的良好な相関 ( $R^2 = 0.75$ ) が確認された。

また、塩素の置換基効果を確認するために、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、多環芳香族炭化水素類に塩素

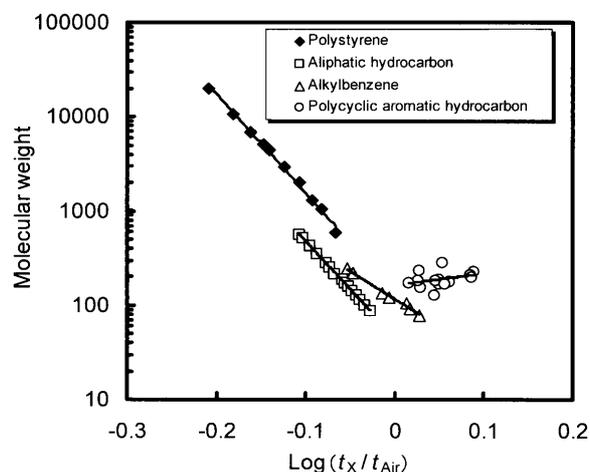


Fig. 2 Dependence of molecular weight on  $\log(t_x/t_{Air})$  for various organic compounds (polystyrenes, aliphatic hydrocarbons, alkylbenzenes, polycyclic aromatic hydrocarbons)

を置換させた化合物について同様な検討を行った。Fig. 5 に各化合物における塩素置換による溶出変位を  $\log(t_x/t_H)$  の指標を用いて示した。ここで、 $t_H$  は塩素置換前の炭化水素の溶出時間である。これより、脂肪族炭化水素類と芳香族炭化水素類については塩素が置換することによって溶出位置が遅くなるのに対して、多環芳香族炭化水素類では

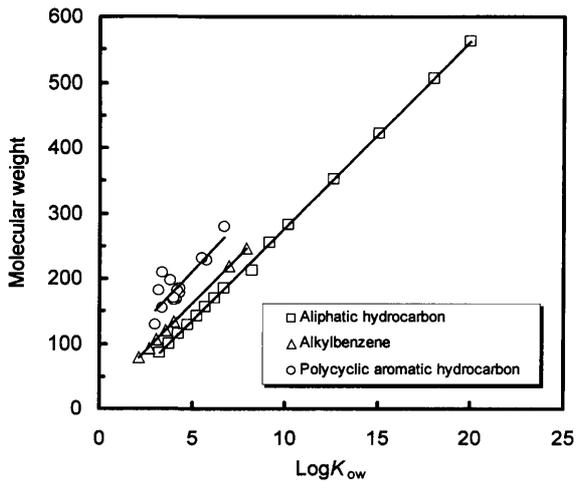


Fig. 3 Dependence of molecular weight on  $\log K_{ow}$  for various organic compounds (aliphatic hydrocarbons, alkylbenzenes, polycyclic aromatic hydrocarbons)

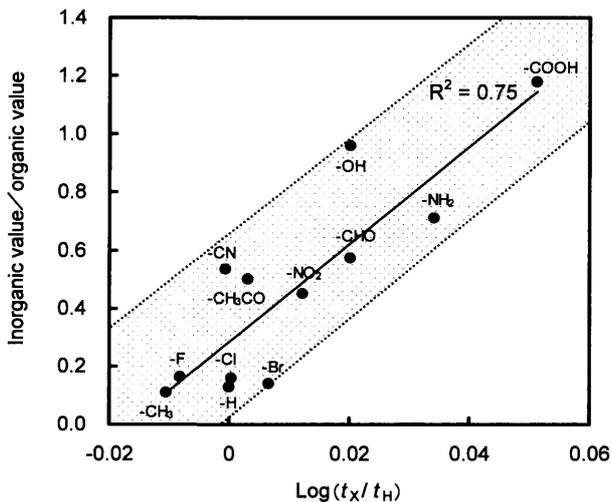


Fig. 4 Dependence of inorganic value/organic value on  $\log(t_X/t_H)$  for various monosubstituted benzenes

逆に溶出が早くなること分かる。これは、塩素の置換による有機化合物の溶出変位は一定ではないことを示している。これら化合物の  $\log(t_X/t_{Air})$  と無機性/有機性との関係を Fig. 6 に示す。この関係は、Fig. 4 と同様に無機性/有機性の値が大きな化合物ほど溶出位置が遅くなる傾向 ( $R^2 = 0.89$ ) が見られ、各塩素化物の溶出位置は置換した塩素による作用ではなく、塩素が置換した化合物全体の無機性/有機性で説明することができる。すなわち、置換基効果よりも化合物全体の骨格構造の影響の方が、PCB と絶縁油の分離特性を支配していると考えられる。

### 3.5 PCB と絶縁油の分離メカニズム

以上の検討により、PVA 上での有機化合物の分離は無機性/有機性との相関関係から整理することが可能と予想

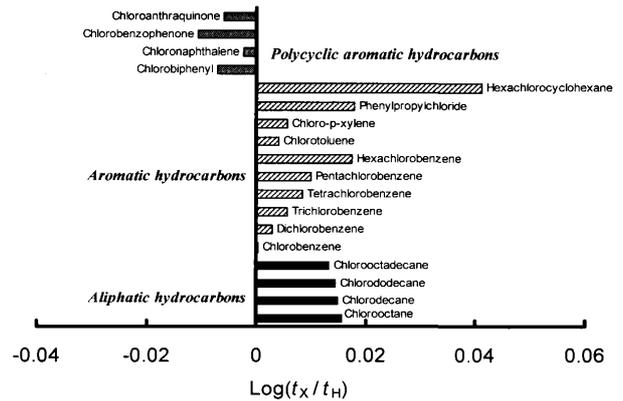


Fig. 5 Comparison of  $\log(t_X/t_H)$  for various chlorinated organic compounds

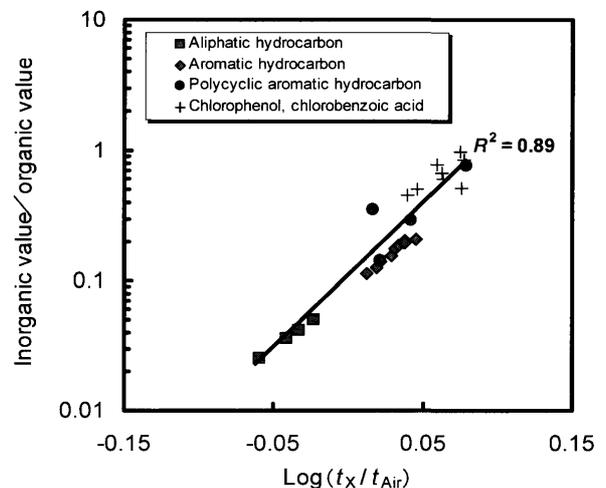


Fig. 6 Dependence of inorganic value/organic value on  $\log(t_X/t_{Air})$  for chlorinated organic compounds

される。そこで、溶出位置を確認した Table 1, 2 に示す有機化合物について、 $\log(t_X/t_{Air})$  と無機性/有機性の関係、 $\log(t_X/t_{Air})$  と  $\log K_{ow}$  の関係をまとめ、Fig. 7 と Fig. 8 にそれぞれ示した。 $\log(t_X/t_{Air})$  と無機性/有機性の間には、 $\log(t_X/t_{Air})$  と  $\log K_{ow}$  の関係に比べて良好な相関関係 ( $R^2 = 0.77$ ) が見られる。 $\log(t_X/t_{Air})$  と  $\log K_{ow}$  との間には相関は見られず、また、Fig. 9 に示すように、 $\log(t_X/t_{Air})$  と分子量の間にも相関関係は見られなかった。更に、分子計算<sup>24)</sup>より求めた各化合物の双極子モーメントについても同様の検討を行ったが、 $\log(t_X/t_{Air})$  との相関は見られなかった。以上の関係から、絶縁油は有機性が大きいために PVA との分配作用が働かず、PVA の細孔によるサイズ排除作用が主な分離作用であると考えられる。一方、PCB は無機性が大きいために、細孔によるサイズ排除作用と PVA との分配作用の両方の作用が働いて溶出が遅くなり、その結果、両者の分離が達成されていることが分かった。

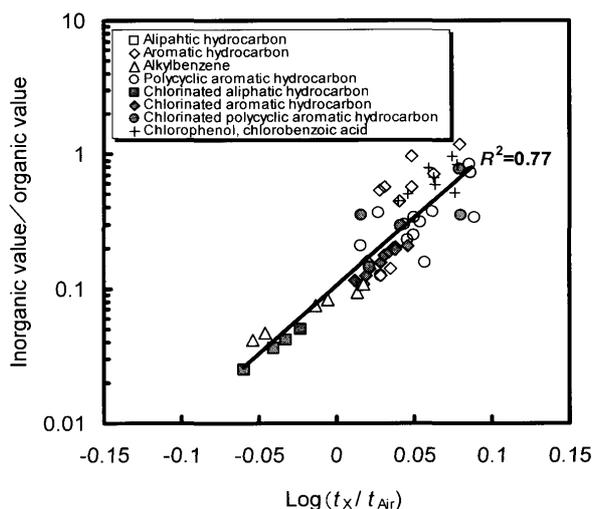


Fig. 7 Dependence of inorganic value/organic value on  $\log(t_X/t_{Air})$  for organic compounds examined

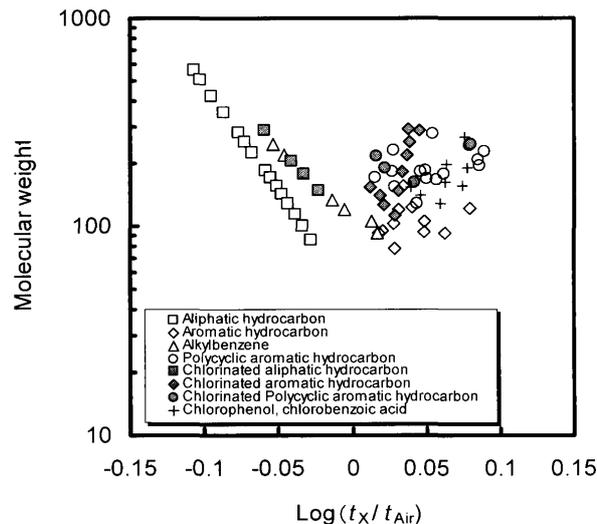


Fig. 9 Dependence of molecular weight on  $\log(t_X/t_{Air})$  for organic compounds examined

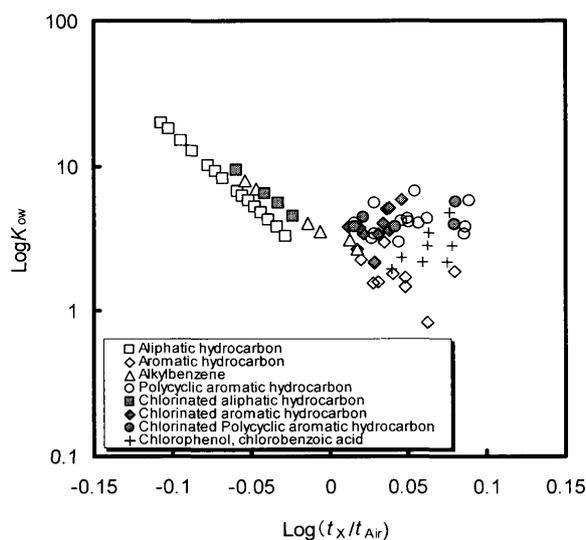


Fig. 8 Dependence of  $\log K_{ow}$  on  $\log(t_X/t_{Air})$  for organic compounds examined

### 3・6 熱力学量と分離度との関係

PCBと絶縁油の分離メカニズムを更に検証するために、式(1)を用いた熱力学的な解析を試みた。一般的にサイズ排除作用は固定相との相互作用のない状態、一方、分配作用は固定相と相互作用がある状態で、それぞれエントロピー項、エンタルピー項が主な分離因子であると考えられる。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT \ln K_d \quad (1)$$

ここで、 $G$ はGibbs自由エネルギー、 $H$ はエンタルピー、 $S$ はエントロピー、 $R$ は気体定数、 $T$ は絶対温度、 $K_d$ は分配係数である。また、分配係数 $K_d$ は保持比 $k'$ と相比 $\phi$

を用いて次のように表される。

$$K_d = \frac{k'}{\phi} \quad (2)$$

式(1)と式(2)より、

$$\ln k' = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} + \ln \phi \quad (3)$$

したがって、 $\ln k'$ と $1/T$ との相関をとったvan't Hoffプロットの傾きから $\Delta H$ を算出することができる<sup>25)26)</sup>。また、 $\Delta S$ は固定相と移動相の各体積が分かれば求めることができる<sup>27)~29)</sup>。そこで、移動相にアセトンを用いた場合について、PVAゲルにおけるPCBと絶縁油のvan't HoffプロットをFig. 10に示した。両プロットの傾きから求めたPCBと絶縁油の $\Delta H$ は、それぞれ $-2.62$ 、 $-3.17$  kJ/molであった。同様に、PVAゲルと極性の異なるポリヒドロキシメタクリレートゲル(昭和電工製Shodex ODP2-HP 8F; 内径8 mm × 長さ300 mm, ゲル径5  $\mu$ m)、ポリスチレン-ジビニルベンゼン共重合(昭和電工製Shodex CLNpak EV-2000 8F; 内径8 mm × 長さ300 mm, ゲル径16  $\mu$ m)の二種類のポリマーゲルについても、PCBと絶縁油の $\Delta H$ を求めた。

次に、van't Hoffプロットより求めた $\Delta H$ と各充填剤でのPCBと絶縁油の分離度の関係を調べた。充填剤に対する絶縁油及びPCBの相互作用の大きさの違いとして、 $\Delta H_{PCB}/\Delta H_{oil}$ を指標として用い、PCBと絶縁油の分離度は、以前に著者らが報告した値<sup>30)31)</sup>を用いた。Fig. 11には各充填剤における $\Delta H_{PCB}/\Delta H_{oil}$ と分離度との関係を示す。こ

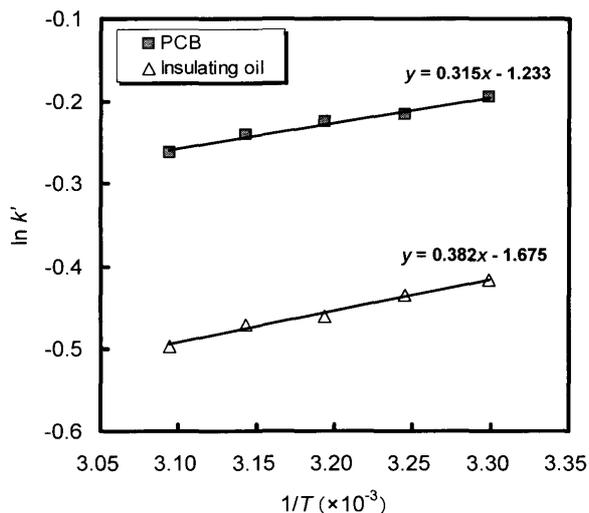


Fig. 10 van't Hoff plot for gel permeation chromatography of PCB or insulating oil by using PVA gel

れより,  $\Delta H_{\text{PCB}}/\Delta H_{\text{oil}}$  の増加とともに PCB と絶縁油の分離度も比例して増加していることが分かる. このことは, 絶縁油に対して PCB の相互作用が大きくなるほど, 充填剤との相互作用に差が生じ, その結果, 絶縁油と PCB は分離されて溶出することを示している. したがって, 前節までで検討した PCB と絶縁油の分離メカニズムは, 熱力学量を用いても説明できると言える. そのため, PVA 上での分離特性を評価する場合, 無機性/有機性の値や熱力学量が有効な指標となる.

#### 4 結 言

PCB 分析において妨害となる絶縁油の分離手法として, PVA ゲルを用いたゲル浸透クロマトグラフィーが提案されている. 似た分子量分布を示す PCB と絶縁油は, サイズ排除作用のみでは分離されないと考えられ, その分離メカニズムは解明されていなかった. そこで, 脂肪族炭化水素, アルキルベンゼン, 多環芳香族炭化水素, 及びこれらの各塩素化物などの様々な有機化合物を用いて, アセトン移動相における PVA ゲル上での PCB と絶縁油の分離メカニズムの解明を試みた. PVA ゲルとの分配作用がなく, サイズ排除作用の最も後に溶出する空気と溶出位置と比較して, 前に溶出する絶縁油はサイズ排除作用が, 後に溶出する PCB はサイズ排除作用と分配作用が働いていることが分かった. また, 塩素の置換基効果は, 置換した塩素による作用よりも, 塩素が置換した化合物全体の骨格構造の影響の方が大きかった. そのため, 検討した有機化合物の溶出位置と無機性/有機性の間には良好な比例関係が見られた. 以上の関係から, PCB は絶縁油よりも無機性/有機性が大きいため, PVA ゲル上で分配作用が働いて絶縁油と分離できることが分かった. この PCB と絶縁油の分離メ

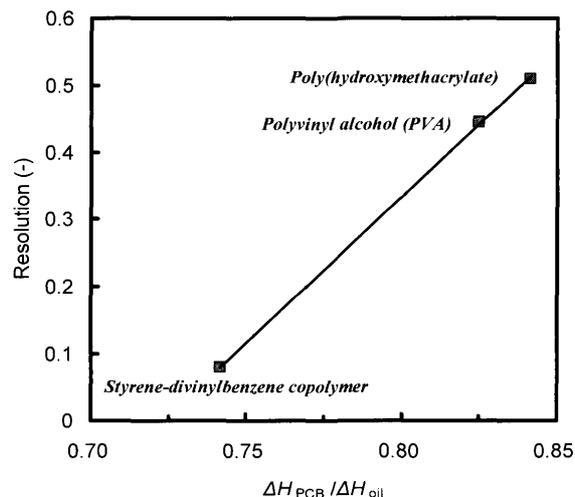


Fig. 11 Relationship between  $\Delta H_{\text{PCB}}/\Delta H_{\text{oil}}$  and resolution for gel permeation chromatography by using PVA gel

カニズムは, van't Hoff プロットから求めた熱力学量 ( $\Delta H_{\text{PCB}}/\Delta H_{\text{oil}}$ ) からも説明することができ, 無機性/有機性の値及び熱力学量を指標とすることで, PVA ゲル上での分離特性を評価することが可能となった.

本研究を行うに当たり, 熱力学的手法による分離メカニズムの解析に関してご指導いただきました(株)三菱アナリテックの後藤幸孝博士に感謝の意を表します. また, ポリビニルアルコールゲルにおける様々な有機化合物の溶出挙動に関してご助言をいただきました岡山県環境保健センターの劔持堅志博士に深謝します.

#### 文 献

- 1) <<http://www.pops.int/>>, 20 May 2009.
- 2) <<http://www.chem.unep.ch/pops/>>, 20 May 2008.
- 3) E. Eljarrat, A. De La Cal, D. Larrazabal, B. Fabrellas, A. R. Fernandez Alba, F. Borrull, R. M. Marce, D. Barcelo: *Environ. Pollut.*, **136**, 493 (2005).
- 4) 産業廃棄物処理事業振興財団編: "PCB処理技術ガイドブック", 改訂版, (2005), (ぎょうせい).
- 5) JIS K 0093, 用水・排水中のポリクロロビニフェル (PCB) の試験方法 (2002).
- 6) 厚生省告示第 192 号, 特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定方法 (1998).
- 7) M. Takada, H. Toda, R. Uchida: *Chemosphere*, **43**, 455 (2001).
- 8) M. R. Criado, I. R. Pereiro, R. C. Torrijos: *J. Chromatogr. A*, **1056**, 263 (2004).
- 9) Y. Y. Shu, J. E. Dowdall, C. Chiu, R. C. Lao: *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **60**, 185 (1995).
- 10) V. P. Nero, R. D. Hudson: *Anal. Chem.*, **56**, 1041 (1984).
- 11) B. R. Sheridan, G. Poole: *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **60**, 195 (1995).
- 12) W. E. Hammers: *Toxicol. Environ. Chem.*, **34**, 219 (1992).
- 13) 松原英隆, 仙波芳崇: *環境化学*, **13**, 1033 (2003).
- 14) 澤津橋徹哉, 塚原千幸人, 野崎昭宏, 立石正和, 開昭夫, 田中隆一郎, 馬場恵吾, 福永義徳: *環境化学*,

- 15, 61 (2005).
- 15) 大村直也, T. R. Glass, 佐々木和裕, 城 孝司, 伊藤由美子: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **55**, 317 (2006).
- 16) 小林信弥, 和田豊仁, 日根 隆, 山田恭子: 環境化学, **16**, 133 (2006).
- 17) T. Sawatsubashi, C. Tsukahara, K. Baba, A. Shinoda, E. Ohi, N. Miura: *Organohalogen Compounds*, **69**, 1166 (2007).
- 18) <<http://www.syrres.com/esc/kowwin.htm>>.
- 19) 本間善夫, <[http://www.ecosci.jp/sheet/orgs\\_help.html](http://www.ecosci.jp/sheet/orgs_help.html)>.
- 20) 藤田 穆, 赤塚政美: “系統的有機定性分析 (純粋物編)”, (1953), (共立出版).
- 21) 藤田 穆, 赤塚政美: “系統的有機定性分析 (混合物編)”, (1974), (風間書房).
- 22) 甲田善生: “有機概念図 一基礎と応用一”, (1984), (三共出版).
- 23) 井上博夫, 上原 赫, 南後 守: “有機化合物分離法”, (1990), (裳華房).
- 24) 千田範夫: 出光技報, **49**, 106 (2006).
- 25) M. Vitha, P. W. Carr: *J. Chromatogr. A*, **1126**, 143 (2006).
- 26) 綾野絵里, 金澤秀子: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **54**, 593 (2005).
- 27) F. M. Yamamoto, S. Rokushika, H. Hatano: *J. Chromatogr. Sci.*, **27**, 704 (1989).
- 28) J. G. Dorsey, K. A. Dill: *Chem. Rev.*, **89**, 331 (1989).
- 29) L. A. Cole, J. G. Dorsey: *Anal. Chem.*, **64**, 1317 (1992).
- 30) 澤津橋徹哉, 塚原千幸人, 馬場恵吾, 篠田晶子, 大井悦雅, 三浦則雄: 環境化学, **17**, 471 (2007).
- 31) T. Sawatsubashi, C. Tsukahara, K. Baba, E. Ohi, A. Shinoda, N. Miura: *Journal of Chromatography A*, **1177**, 138 (2008).

## Separation Mechanism of Polychlorinated Biphenyls from Insulating Oil on Gel Permeation Chromatography with Poly(vinyl alcohol) Gel

Tetsuya SAWATSUBASHI<sup>1</sup>, Chisato TSUKAHARA<sup>1</sup>, Keigo BABA<sup>2</sup>, Tomoko HASHIMOTO<sup>3</sup>,  
Akiko SHINODA<sup>4</sup>, Etsumasa OHI<sup>5</sup>, Yoshio HONMA<sup>6</sup> and Norio MIURA<sup>7</sup>

<sup>1</sup> Nagasaki Research & Development Center, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., 5-717-1, Fukahori, Nagasaki-shi, Nagasaki 851-0392

<sup>2</sup> Choryo Engineering Co., Ltd., 5-717-1, Fukahori, Nagasaki-shi, Nagasaki 851-0392

<sup>3</sup> MHI Solution Technologies Co., Ltd., 1-8-1, Sachiura, Kanazawa, Yokohama-shi, Kanagawa 236-8515

<sup>4</sup> Showa Denko K.K., 1-13-9, Shibadaimon, Minato-ku, Tokyo 105-0815

<sup>5</sup> Shimadzu techno-research, Inc., 2-13, Nishinokyo-Sanjyobo, Nagakyo, Kyoto-shi, Kyoto 604-8436

<sup>6</sup> Niigata Women's College, 471, Ebigase, Niigata-shi, Niigata 950-8680

<sup>7</sup> Art, Science and Technology Center for Cooperative Research, Kyushu University, 6-1, Kasuga-kouen, Kasuga-shi, Fukuoka 816-8580

(Received 7 July 2008, Accepted 11 October 2008)

We studied the separation mechanism of polychlorinated biphenyls (PCB) from insulating oil by using an acetone mobile-phase on polyvinyl alcohol (PVA) gel, which is used as a high-performance PCB clean-up material for gel permeation chromatography. Based on the results of measurements on each elution characteristic for various organic compounds, such as aliphatic hydrocarbons, alkylbenzenes, polycyclic aromatic hydrocarbons, and their chlorinated derivatives, it has been confirmed that the partition mode and the size exclusion mode work exclusively for the elution of PCB and insulating oil, respectively, from PVA gel. It has also been observed that the elution position for each organic compound examined here varies roughly linearly with its inorganic value/organic value, used as an index in an organic conceptual diagram. Thus, PCB can be completely separated from insulating oil by its strong partition on PVA gel, because the index of the inorganic value/organic value of PCB is much higher than that of insulating oil. This separation mechanism is also explained well by using thermodynamic data ( $\Delta H$ ) estimated from the slope of a van't Hoff plot. As a result, the separation characteristic on PVA gel can be evaluated by using the index of the inorganic value/organic value as well as a thermodynamic data.

**Keywords** : polychlorinated biphenyls ; gel permeation chromatography ; polyvinyl alcohol ; van't Hoff plot.