

事故時等緊急時の化学物質の分析技術の開発に関する研究

—ジフェニルジスルフィド類の水質分析法の検討—

浦山豊弘, 新 和大, 中野拓也, 山本浩司, 山本 淳 (水質科)

【調査研究】

事故時等緊急時の化学物質の分析技術の開発に関する研究

－ジフェニルジスルフィド類の水質分析法の検討－

Study on the development of analysis method of chemical substances at the time of water quality accidents

－Study of water quality analysis method of Diphenyl Disulfides－

浦山豊弘, 新 和大, 中野拓也, 山本浩司, 山本 淳 (水質科)

Toyohiro Urayama, Kazuhiro Atarashi, Takuya Nakano, Koji Yamamoto, Jun Yamamoto
(Water Section)

要 旨

酸化防止剤, 潤滑油極圧添加剤, 触媒などに使用されるジフェニルジスルフィド及びその類似物質 5 物質について, 水質試料の高感度同時分析法を検討した。ヘキサンを用いた溶媒抽出を行い, ガスクロマトグラフ質量分析計で分析することにより, 6 物質について検出下限値が 0.46 ~ 1.1 ng/L の高感度な分析法を開発することができた。河川水及び海水を用いた添加回収試験の回収率は, それぞれ 97 ~ 115%, 100 ~ 119%であった。

[キーワード: ジフェニルジスルフィド類, 多成分同時分析, 水質, 酸化防止剤, GC/MS]

[Key words: Diphenyl Disulfides, Simultaneous analysis, Water quality, Antioxidant, GC/MS]

1 はじめに

岡山県では, 水質汚濁防止法に基づく指定物質の緊急時のモニタリングに適応可能な分析方法を検討しているが, 指定物質の中には分解性があり, 直ちに分析しなければならない物質があることも判明している¹⁾。

そこで, 分解性を有する物質の分析方法を検討することとし, 高感度の分析法が存在しない物質の中から, 酸化防止剤, 潤滑油極圧添加剤, 触媒などに使用される有機化合物であり, その用途から酸化されやすく分解性が懸念される物質であるジフェニルジスルフィド及びその類似物質 5 物質を選定した。

今回, 対象物質の試料採取以降の分解を防止する方法を検討するとともに, 高感度同時分析法を開発したので, 報

告する。

2 実験方法

2.1 分析法検討対象物質

分析法検討対象物質を表 1 に示す。

2.2 試薬

ジフェニルジスルフィド: Sigma-Aldrich 製 (純度 99%)

ジフェニルスルフィド: Sigma-Aldrich 製 (純度 99.4%)

ジ-*p*-トリルジスルフィド: Sigma-Aldrich 製 (純度 98%)

ジベンジルジスルフィド: Sigma-Aldrich 製 (純度 98%)

ビス(4-クロロフェニル)ジスルフィド: Sigma-Aldrich 製 (純度 97%)

ビス(4-メトキシフェニル)ジスルフィド: Sigma-Aldrich

表 1 検討対象物質一覧

物質名	英名	分子式	CAS 番号	分子量	モアイト ピク質量
ジフェニルジスルフィド	Diphenyl Disulfide	C ₁₂ H ₁₀ S ₂	882-33-7	218.33	218.0224
ジフェニルスルフィド	Diphenyl Sulfide	C ₁₂ H ₁₀ S	139-66-2	186.27	186.0503
ジ- <i>p</i> -トリルジスルフィド	Di- <i>p</i> -tolyl Disulfide	C ₁₄ H ₁₄ S ₂	103-19-5	246.39	246.0537
ジベンジルジスルフィド	Dibenzyl Disulfide	C ₁₄ H ₁₄ S ₂	150-60-7	246.39	246.0537
ビス(4-クロロフェニル)ジスルフィド	Bis(4-Chlorophenyl) Disulfide	C ₁₂ H ₈ Cl ₂ S ₂	1142-19-4	287.23	285.9444
ビス(4-メトキシフェニル)ジスルフィド	Bis(4-methoxyphenyl) Disulfide	C ₁₄ H ₁₄ O ₂ S ₂	5335-87-5	278.39	278.0435

製（純度 97%）

フェナントレン- d_{10} : Cambridge Isotope Laboratories 製（純度 98%）

フルオランテン- d_{10} : Cambridge Isotope Laboratories 製（純度 98%）

ヘキサン, ジエチルエーテル: 和光純薬工業製 残留農薬・PCB 試験用（5000 倍濃縮保証品）

塩化ナトリウム, 無水硫酸ナトリウム: 関東化学製 残留農薬・PCB 試験用

LC-Si (1g/ 6 mL): SUPELCO 製 (Glass Tube w/PTFE Frits)

2.3 GC-MS の測定条件

使用機種: GC: Agilent7890A, MS: JMS-Q1000GC Mk II

使用カラム: DB-5MS+DG 30m × 0.25mm, 0.25 μm (Agilent 製)

カラム温度: 50°C (2min) → 20°C /min → 120°C (0 min) → 7°C /min → 310°C (5 min)

注入方法: スプリットレス パージ開始時間 1.5min

注入口温度: 250°C

注入量: 1 μL

キャリアーガス: ヘリウム (1 mL/min)

インターフェース温度: 240°C

イオン源温度: 210°C

イオン化電圧: 70eV

検出モード: SIM

モニターイオン:

ジフェニルジスルフィド: 218 (定量), 109 (確認)

ジフェニルスルフィド: 186 (定量), 109 (確認)

ジ-p-トリルジスルフィド: 123 (定量), 246 (確認)

ジベンジルジスルフィド: 91 (定量), 246 (確認)

ビス (4-クロロフェニル) ジスルフィド: 143 (定量), 286 (確認)

ビス (4-メトキシフェニル) ジスルフィド: 139 (定量), 278 (確認)

フェナントレン- d_{10} (内標準): 188

フルオランテン- d_{10} (内標準): 212

2.4 前処理方法

分析法のフローチャートを図1に示す。

試料は、あらかじめヘキサン 100mL を加えた試料採取容器（ねじ口ガラス瓶）に、試料を約 1 L 採取し、手で振とうした後、冷蔵して速やかに実験室へ輸送した。

試料容器中の水試料をヘキサンごとメスシリンダーに移し、ヘキサン層との境界を試料量として記録した。その後 2 L 分液ロートに移して、振とう機で 10 分間振とう抽出した。静置後、水層は採取容器に分取し、ヘキサン層は 200mL トールビーカーに採取した。水層を再び分液ロートに戻し、ヘキサン 50mL で試料採取容器及びメスシリンダーを洗浄し、洗浄液を分液ロートに加え、再度 10 分間振とう抽出を行った。ヘキサン抽出液を合わせた後、無水硫酸ナトリウムで脱水し、ヘキサン 5mL × 3 回で 200mL ナス型フラスコに洗いこみ、ロータリーエバポレータを用いて湯温 35 度で減圧濃縮し、約 1 mL とした。

試料の精製を行う場合は、ヘキサン 10mL でコンディショニングしたシリカゲルカートリッジカラムに受器として 10mL スピッツ型試験管をセットした。約 1 mL まで濃縮した試料抽出液をカラムに負荷し、液面をカラムベッドまで下げてから、ヘキサン 5mL で濃縮容器及びカラム壁面を洗い込みながら溶出させた（溶出液量 6mL）。（その後、ビス (4-メトキシフェニル) ジスルフィドは、さらにエーテル/ヘキサン (5:95) 5mL を加えて溶出させた）。溶出液は、窒素気流下で 1 mL まで濃縮し、内標準液 (2 μg/

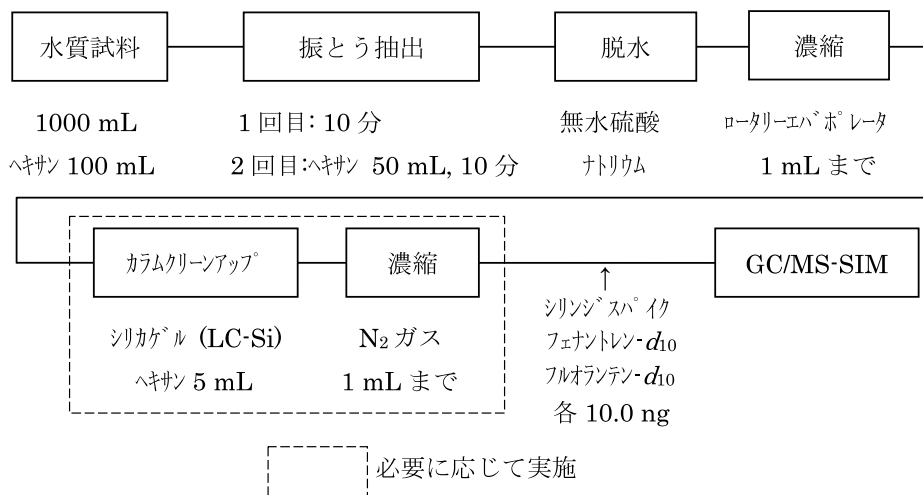


図1 分析法のフローチャート

mL) をマイクロシリンジで5 μ L 添加し、試験液とした。

2.5 分析法の検出下限値と定量下限値

分析方法の検出下限値 (MDL) と定量下限値 (MQL) の測定及び算出は、「化学物質環境汚染実態調査の手引き (平成 20 年度版)」²⁾ に従った。MDL 試験は、倉敷市水島沖の海水にIDL (装置検出下限値：検量線に用いる最低濃度付近の標準液を7回繰り返し測定し、得られた測定値の標準偏差を用いて算出) の5倍程度の標準物質を添加した試料を7個作成し、図1の分析フローに従い前処理を実施した後、GC-MSで測定し、得られた測定値の標準偏差を用いて算出した。

$$MDL = t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1, M} \times 2$$

$$MQL = 10 \times \sigma_{n-1, M}$$

$t(n-1, 0.05)$: 危険率5%, 自由度n-1のt値(片側)

$\sigma_{n-1, M}$: MDL算出のための測定値の標本標準偏差

2.6 試料保存性試験

試料採取から抽出操作等の前処理操作を実施するまでに対象物質が分解する可能性について確認するため、「化学

物質環境汚染実態調査の手引き(平成20年度版)」²⁾に従い、試料保存性試験を実施した。

水質試料：新鮮な河川水 (笹ヶ瀬川笹ヶ瀬橋) に標準品を添加し、試料と同じ状態 (試料採取容器に満水) で冷暗所に7日間保存した後抽出操作を行い定量したものを、添加当日に抽出操作を行い定量したものと比較することで残存率を算出した。

3 結果及び考察

3.1 分析機器の検討

ジフェニルジスルフィドは、SS結合が不安定で分解性が懸念されるため、まずLC-MSを用いた分析を試みた。しかし、メタノール溶液をインフュージョン測定してマススペクトルを取得したところ、図2に示すとおり、ESI Negativeで通常検出される $[M - H]^-$ (m/z 217) が検出されず、LC/MS法での分析は困難であると解釈された。

そこで、GC-MSを用いた分析を試みたところ、図3に示すとおり感度良く分析できることが分かったので、GC/MS法での分析を検討することとした。ジフェニルジスルフィド及びその類似物質5物質のクロマトグラムを図4に示す。

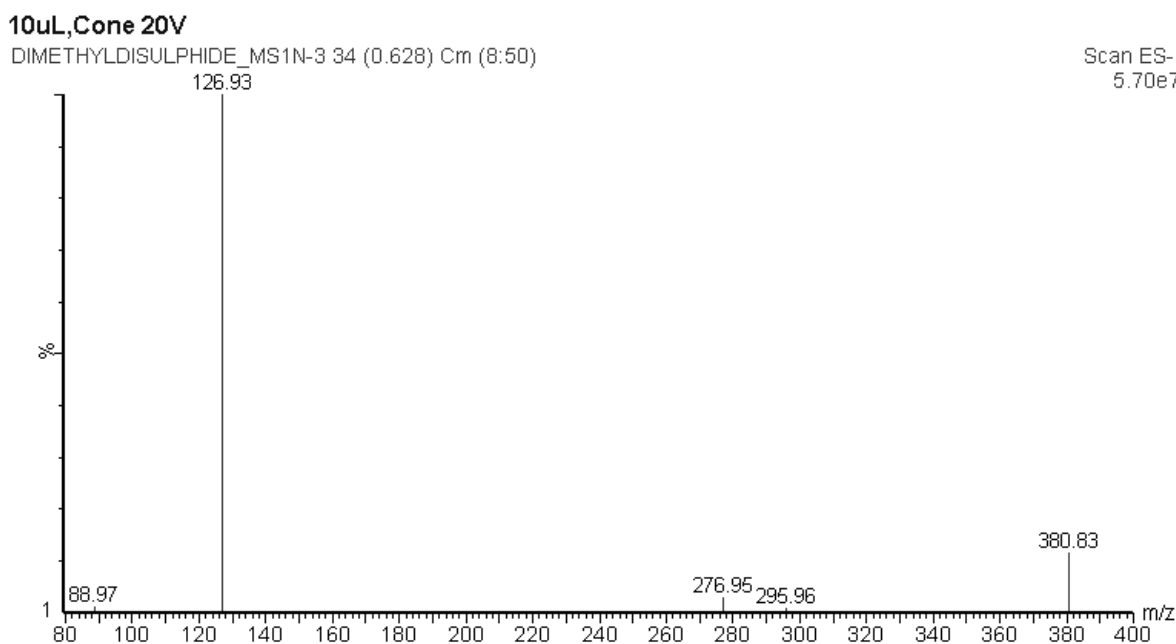


図2 ジフェニルジスルフィドのLC-MSマススペクトル (メタノール溶液をインフュージョン測定)

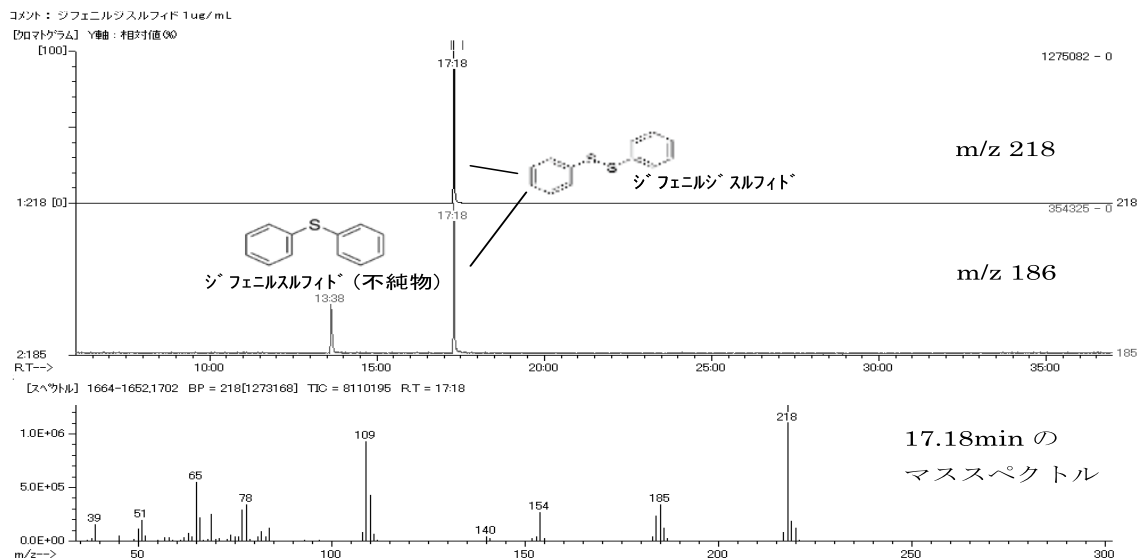


図3 ジフェニルジスルフィドのGC-MSクロマトグラムとマススペクトル

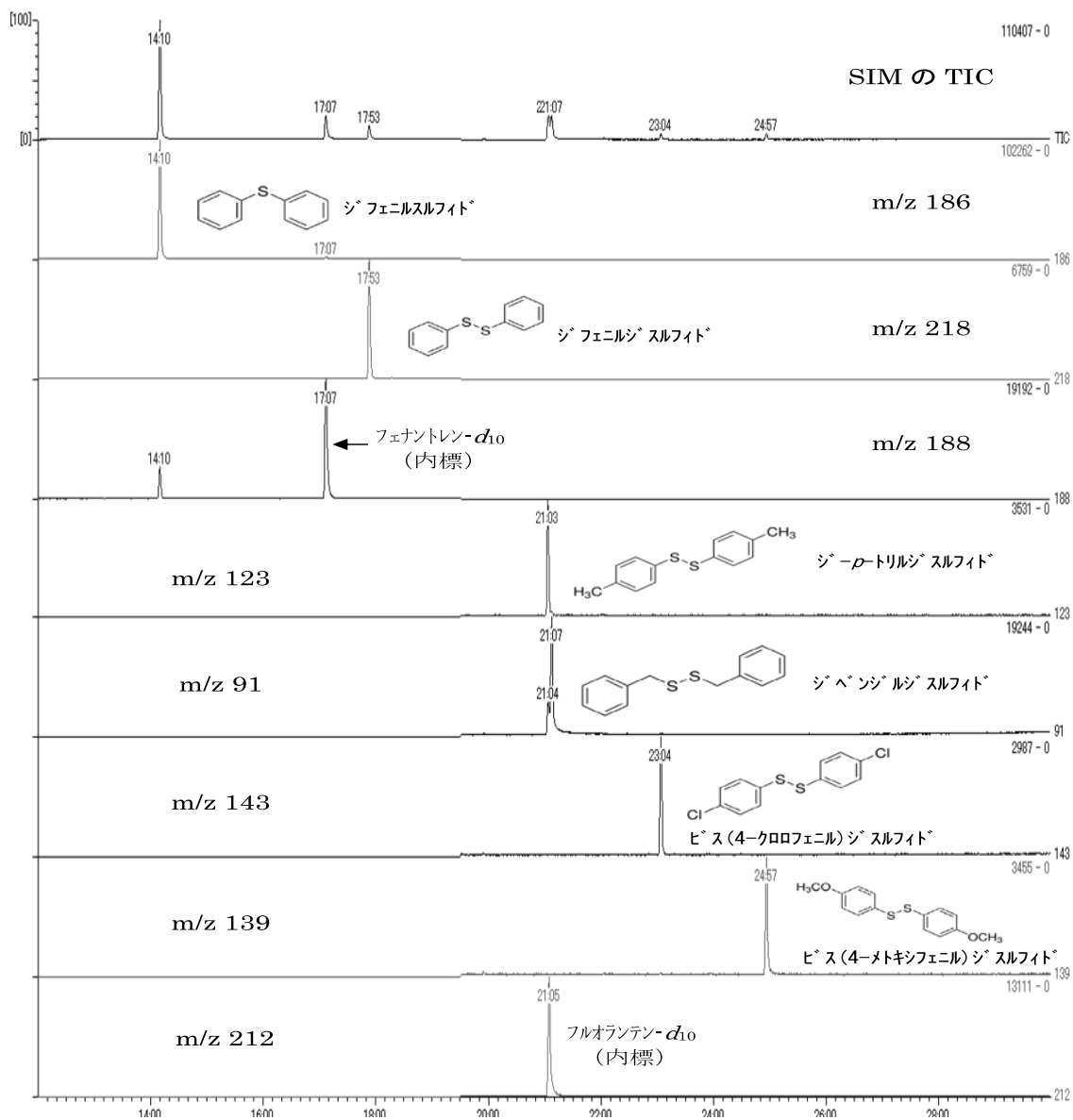


図4 ジフェニルジスルフィド及びその類似物質5物質のクロマトグラム

3.2 抽出用固相カートリッジの検討

水試料からの抽出法として、Sep-Pak plus C18 (Waters 社製)、Oasis HLB Plus LP (Waters 社製)、Sep-Pak plus PS-2 (Waters 社製)、InertSep mini RP-1 (230mg) (GLサイエンス製) の4種類の固相を検討した。

精製水 100mL に標準物質各 50ng を添加し、各固相に 10mL/min で通水、アセトン 5mL で溶出した後、ヘキサン 5mL で溶出した。

結果を表 2 に示す。その結果、多くの物質は固相からアセトン 5mL では溶出しきれず、ヘキサン画分にも残留していた。

次に、4種類の固相の中で回収率が高かった Sep-Pak C18, Sep-Pak PS-2 を用い、アセトンを用いずヘキサンで直接溶出する検討を行った。溶出溶媒の量を増やす検討や、

Sep-Pak C18 ではバックフラッシュも検討した。

精製水 100mL に標準物質各 50ng 添加して通水し、固相を 3000rpm、10 分間遠心分離した後窒素ガスを 10 分間流して乾燥してヘキサンで溶出した。表 3 に示すとおり、Sep-Pak C18 でバックフラッシュした方法の回収率が最も高かったが、十分な回収率ではなかった。

3.3 溶媒抽出の検討

3.2 で示したとおり固相抽出では十分な回収率が得られなかったため、溶媒抽出を検討した。

精製水 1000mL に標準物質各 2.5ng 添加し、ヘキサン 100mL 及び 50mL で、計 2 回振とう抽出した。表 4 に示すとおり、ほぼ 100% の回収率となったため、ヘキサンを用いた溶媒抽出を採用することとした。

表 2 使用固相と回収率 (%)

物質名	アセトン 5 mL				ヘキサン 5 mL				計			
	C18	HLB	PS2	RP1	C18	HLB	PS2	RP1	C18	HLB	PS2	RP1
ジフェニルジスルフィド	51	51	71	50	22	8	10	19	72	59	81	69
ジフェニルスルフィド	41	32	55	36	11	6	5	14	52	38	60	50
ジ- <i>p</i> -トリルジスルフィド	50	49	67	53	22	10	11	18	72	60	78	71
ジベンジルジスルフィド	54	52	71	59	18	5	9	18	71	58	80	77
ビス(4-クロロフェニル)ジスルフィド	60	57	76	64	24	8	12	18	84	65	88	82
ビス(4-メトキシフェニル)ジスルフィド	89	73	97	82	18	0	0	9	106	73	97	91

表 3 溶出溶媒量と回収率 (%)

物質名	Sep-Pak PS2			Sep-Pak C18				Sep-Pak C18 (バックフラッシュ)		
	0~5 mL	5~10 mL	計	0~5 mL	5~10 mL	10~15 mL	計	0~5 mL	5~10 mL	計
ジフェニルジスルフィド	63	14	78	68	5	4	77	77	4	81
ジフェニルスルフィド	55	4	59	56	0	0	56	62	0	62
ジ- <i>p</i> -トリルジスルフィド	55	9	64	57	6	5	68	64	5	69
ジベンジルジスルフィド	46	6	52	54	2	2	58	64	2	65
ビス(4-クロロフェニル)ジスルフィド	60	17	76	59	0	6	65	55	7	61
ビス(4-メトキシフェニル)ジスルフィド	11	24	35	65	0	0	65	79	0	79

表 4 溶媒抽出での回収率 (%)

物質名	回収率
ジフェニルジスルフィド	101
ジフェニルスルフィド	91
ジ- <i>p</i> -トリルジスルフィド	100
ジベンジルジスルフィド	105
ビス(4-クロロフェニル)ジスルフィド	108
ビス(4-メトキシフェニル)ジスルフィド	111

3.4 シリカゲルカートリッジカラムクリーンアップの検討

各 50ng/mL のヘキサン標準液 1mL を市販のシリカゲルカートリッジカラム (LC-Si (1g), SUPELCO 製) に負荷し、ヘキサン 5mL, エーテル/ヘキサン (5:95) 5mL, エーテル/ヘキサン (10:90) 5mL, エーテル/ヘキサン (20:80) 5mL の順に加え、分画を確認した。表5に示すとおり、ビス (4-メトキシフェニル) ジスルフィドを除き、ヘキサン画分に溶出することが分かった。

3.5 ポリエチレングリコール添加の検討

検討物質は、検量線が低濃度領域で2次曲線になり切片がマイナスになる現象や、添加回収率が100%を超える現象が確認されたため、ポリエチレングリコール (PEG) 添加 (検量線用標準液と測定用前処理液の両方に添加) を検討した。

各 5ng/mL の混合標準液 1mL に対し、ポリエチレングリコール 200 (東京化成製) (PEG200) を 10 μ g, 20 μ g, 50 μ g, 100 μ g 添加したもの、ポリエチレングリコール 300 (東京化成製) (PEG300) を 50 μ g 添加したものを、

添加していない標準液を 100 として定量した。

結果を表6に示す。PEGの添加量は十分な効果の得られる最小量が望ましく、ジフェニルスルフィドにおいて PEG200 を 50 μ g 以上添加すると面積値が減少する現象が確認されたため、PEG200の添加量は 20 μ g とした。

また、PEG300とPEG200を比較した場合、ジ-p-トリルジスルフィドやビス (4-メトキシフェニル) ジスルフィドにおいて PEG200の方が面積値は大きかったことから、PEG200の添加を検討することとした。

なお、PEGを添加することにより、検量線の切片がマイナスになる現象と低濃度領域で2次曲線になる現象に若干の改善は見られたが、解消するには至らなかった。また、回収率が100%を大きく超える現象を改善できるかどうかをジフェニルジスルフィドについて確認したところ、河川水試料ではPEG添加により回収率が更に大きくなり、むしろ悪化することとなった。

これらの結果から、PEG添加は採用しないこととした。

表5 シリカゲルカートリッジカラムでの分画

物質名	ヘキサン 5 mL	エーテル/ヘキサ		
		ン(5:95) 5 mL	ン(10:90) 5 mL	ン(20:80) 5 mL
ジフェニルジスルフィド	80	0	0	0
ジフェニルスルフィド	85	0	0	0
ジ-p-トリルジスルフィド	79	0	0	0
ジベンジルジスルフィド	77	0	0	0
ビス(4-クロロフェニル) ジスルフィド	78	0	0	0
ビス(4-メトキシフェニル) ジスルフィド	0	83	0	0

表6 PEG添加量とピーク面積値

物質名	PEG 添加なし	PEG200				PEG300
		10 μ g	20 μ g	50 μ g	100 μ g	50 μ g
ジフェニルジスルフィド	100	117	120	120	124	118
ジフェニルスルフィド	100	98	96	84	85	100
ジ-p-トリルジスルフィド	100	117	127	135	135	123
ジベンジルジスルフィド	100	94	96	96	96	100
ビス(4-クロロフェニル) ジスルフィド	100	121	122	123	121	117
ビス(4-メトキシフェニル) ジスルフィド	100	128	149	155	149	136

3.6 試料の保存方法の検討

試料の保存性を確認したところ、表7に示すとおり、S-S結合のないジフェニルスルフィドを除き環境試料中では7日後に分解しており、冷暗所（約5℃）でも保存できないことが分かった。

次に、冷暗所（約5℃）で何日保存できるかを確認したところ、表8に示すとおりジフェニルスルフィドを除き1日後には分解していることが分かった。

そこで、酸化防止剤等の添加により7日間の保存ができるか確認した。既報³⁾を参考に河川水1L当たりアルコール酸を1g添加したもの、1L当たりパルミチン酸アルコール酸を1g添加したもの、1L当たりヘキサンを100mL添加したものをそれぞれ手で十分に振とうした後、冷暗

所で7日間保存した。なお、ジフェニルスルフィドは昭和57年度白本⁴⁾で酸性での分解性が確認されているため、アスコルビン酸のエステルであり海外では抗酸化物質として食品添加物に用いられているパルミチン酸アルコールビルの添加についても検討したが、水溶性が低いため水試料の保存には向かないと考えられた。

表9に示すとおりヘキサンを加えて振とうすることで、保存が可能であることが分かったことから、既報³⁾と同様に試料採取方法を「予めヘキサンを100mL添加したねじ口瓶に試料を約1L採取し、手で振とうした後、冷蔵して速やかに実験室へ搬送する。」こととした。なお、対象物質はヘキサンを加えて振とうすれば十分な回収率が得られたので、アスコルビン酸は添加しないこととした。

表7 保存性試験結果

物質名	試験対象	試料名	試験数	調整濃度 (ng/L)	検出濃度 (残存率)
					7日後
ジフェニルスルフィド	試料	河川水	2	5.0	<0.5 ng/L (<10 %)
ジフェニルスルフィド	試料	河川水	2	5.0	4.1 ng/L (82 %)
ジ- <i>p</i> -トリルスルフィド	試料	河川水	2	5.0	<0.5 ng/L (<10 %)
ジベンジルジスルフィド	試料	河川水	2	5.0	<0.5 ng/L (<10 %)
ビス(4-クロロフェニル) ジスルフィド	試料	河川水	2	5.0	<0.5 ng/L (<10 %)
ビス(4-メトキシフェニル) ジスルフィド	試料	河川水	2	5.0	<0.5 ng/L (<10 %)

表8 短期間の保存性試験結果

物質名	試験対象	試料名	試験数	調整濃度 (ng/L)	検出濃度(ng/L) (残存率 (%))			
					1日後	2日後	3日後	7日後
ジフェニルスルフィド	試料	河川水	2	10	<0.5 (<5)	<0.5 (<5)	<0.5 (<5)	<0.5 (<5)
ジフェニルスルフィド	試料	河川水	2	10	9.7 (97)	9.5 (95)	9.2 (92)	8.2 (82)
ジ- <i>p</i> -トリルスルフィド	試料	河川水	2	10	<0.5 (<5)	<0.5 (<5)	<0.5 (<5)	<0.5 (<5)
ジベンジルジスルフィド	試料	河川水	2	10	2.1 (21)	0.6 (6)	<0.5 (<5)	<0.5 (<5)
ビス(4-クロロフェニル) ジスルフィド	試料	河川水	2	10	<0.5 (<5)	<0.5 (<5)	<0.5 (<5)	<0.5 (<5)
ビス(4-メトキシフェニル) ジスルフィド	試料	河川水	2	10	<0.5 (<5)	<0.5 (<5)	<0.5 (<5)	<0.5 (<5)

3.7 ジフェニルジスルフィド標準品から検出される ジフェニルスルフィドについての検証

ジフェニルジスルフィド標準品をGC-MSで測定したところ、図3に示すとおりジフェニルスルフィドのピークも確認されたため、注入口での分解生成物であるかどうかを確認した。

ジフェニルジスルフィド標準液1 μg/mLを注入口の温度を210℃、230℃、250℃、270℃と変えて測定した。注入口での分解生成物である場合は、温度が高くなるにつれジフェニルジスルフィドの割合が減少し、ジフェニルスルフィドの割合が増加するはずであるが、表10に示すとおり注入口温度によって面積比が変わらなかったため、注入口

での分解生成物ではなく、標準物質中の不純物と推測された。

なお、ジフェニルジスルフィド標準品中のジフェニルスルフィドの含有量をジフェニルスルフィドの標準品で定量したところ0.13%であり、標準液を混合して検量線測定用標準液を作成しても問題ないと考えられた。

3.8 検出下限及び定量下限

検出下限(MDL)、定量下限(MQL)を表11に示す。

検出下限(MQL)は0.46(ジフェニルスルフィド)～1.1ng/L(ビス(4-メトキシフェニル)ジスルフィド)であった。

表9 酸化防止剤又は溶媒を添加しての保存性試験結果

物質名	試験対象	試料名	試験数	調整濃度 (ng/L)	検出濃度(ng/L) (残存率(%))		
					7日後		
					アスコルビン酸 添加	パルミチン酸 アスコビル 添加	ヘキササン 添加
ジフェニルジスルフィド	試料	河川水	2	10	8.2 (82)	2.8 (28)	9.8 (98)
ジフェニルスルフィド	試料	河川水	2	10	10.1 (101)	6.6 (66)	9.7 (97)
ジ- <i>p</i> トリルジスルフィド	試料	河川水	2	10	6.0 (60)	5.9 (59)	10.2 (102)
ジベンジルジスルフィド	試料	河川水	2	10	9.7 (97)	9.6 (96)	9.8 (98)
ビス(4-クロロフェニル) ジスルフィド	試料	河川水	2	10	4.5 (45)	2.4 (24)	10.5 (105)
ビス(4-メトキシフェニル) ジスルフィド	試料	河川水	2	10	8.6 (86)	2.7 (27)	10.0 (100)

表10 注入口温度とジフェニルスルフィドの面積値

注入口 温度	ジフェニルスルフィド ^o 面積	ジフェニルジスルフィド ^o 面積	面積比
210℃	15,963	1,590,401	0.010
230℃	17,433	1,545,025	0.011
250℃	16,547	1,485,312	0.011
270℃	15,136	1,404,308	0.011

表11 検出下限 (MDL) 及び定量下限 (MQL) の算出結果

対象物質	試料	添加量 (ng)	無添加平均 (ng/L)	平均値 (ng/L)	MDL (ng/L)	MQL (ng/L)	CV (%)
ジフェニルジスルフィド	海水	2.5	ND	2.66	0.57	1.5	5.5
ジフェニルスルフィド	海水	2.5	ND	2.50	0.46	1.2	4.8
ジ- <i>p</i> -トリルジスルフィド	海水	2.5	ND	2.97	0.53	1.4	4.6
ジベンジルジスルフィド	海水	2.5	ND	2.88	1.0	2.6	9.0
ビス(4-クロロフェニル)ジスルフィド	海水	2.5	ND	2.76	0.72	1.9	6.7
ビス(4-メトキシフェニル)ジスルフィド	海水	2.5	ND	2.92	1.1	2.8	9.6

3.9 添加回収試験

添加回収試験結果は、河川水（笹ヶ瀬川笹ヶ瀬橋）への添加で 97～115%、海水（倉敷市水島沖）への添加で 100～119% であり、検討した全ての物質で良好な回収率であった。（表 12、表 13）

環境試料及び添加回収試料のクロマトグラムを図 5～8 に示す。なお、河川試料でジ-*p*-トリルジスルフィドと同じ保持時間にピークが確認されているが、確認イオン（*m/z* 246）にはピークが確認されなかったため、ジ-*p*-トリルジスルフィドではないと判断した。

表12 添加回収試験結果（河川水）

対象物質	試料名	試料量 (mL)	無添加		添加(15 ng)			変動係数 (%)
			試験数	検出濃度 (ng/L)	試験数	検出濃度 (ng/L)	回収率 (%)	
ジフェニルジスルフィド	河川水	1000	2	ND	5	17.3	115	2.1
ジフェニルスルフィド	河川水	1000	2	ND	5	15.0	100	3.3
ジ- <i>p</i> -トリルジスルフィド	河川水	1000	2	ND	5	14.6	97	1.3
ジベンジルジスルフィド	河川水	1000	2	ND	5	14.9	99	0.8
ビス(4-クロロフェニル)ジスルフィド	河川水	1000	2	ND	5	15.5	103	4.9
ビス(4-メトキシフェニル)ジスルフィド	河川水	1000	2	ND	5	17.3	115	3.7

表13 添加回収試験結果（海水）

対象物質	試料名	試料量 (mL)	無添加		添加(2.5 ng)			変動係数 (%)
			試験数	検出濃度 (ng/L)	試験数	検出濃度 (ng/L)	回収率 (%)	
ジフェニルジスルフィド	海水	1000	2	ND	7	2.66	106	5.5
ジフェニルスルフィド	海水	1000	2	ND	7	2.50	100	4.8
ジ- <i>p</i> -トリルジスルフィド	海水	1000	2	ND	7	2.97	119	4.6
ジベンジルジスルフィド	海水	1000	2	ND	7	2.88	115	9.0
ビス(4-クロロフェニル)ジスルフィド	海水	1000	2	ND	7	2.76	111	6.7
ビス(4-メトキシフェニル)ジスルフィド	海水	1000	2	ND	7	2.92	117	9.6

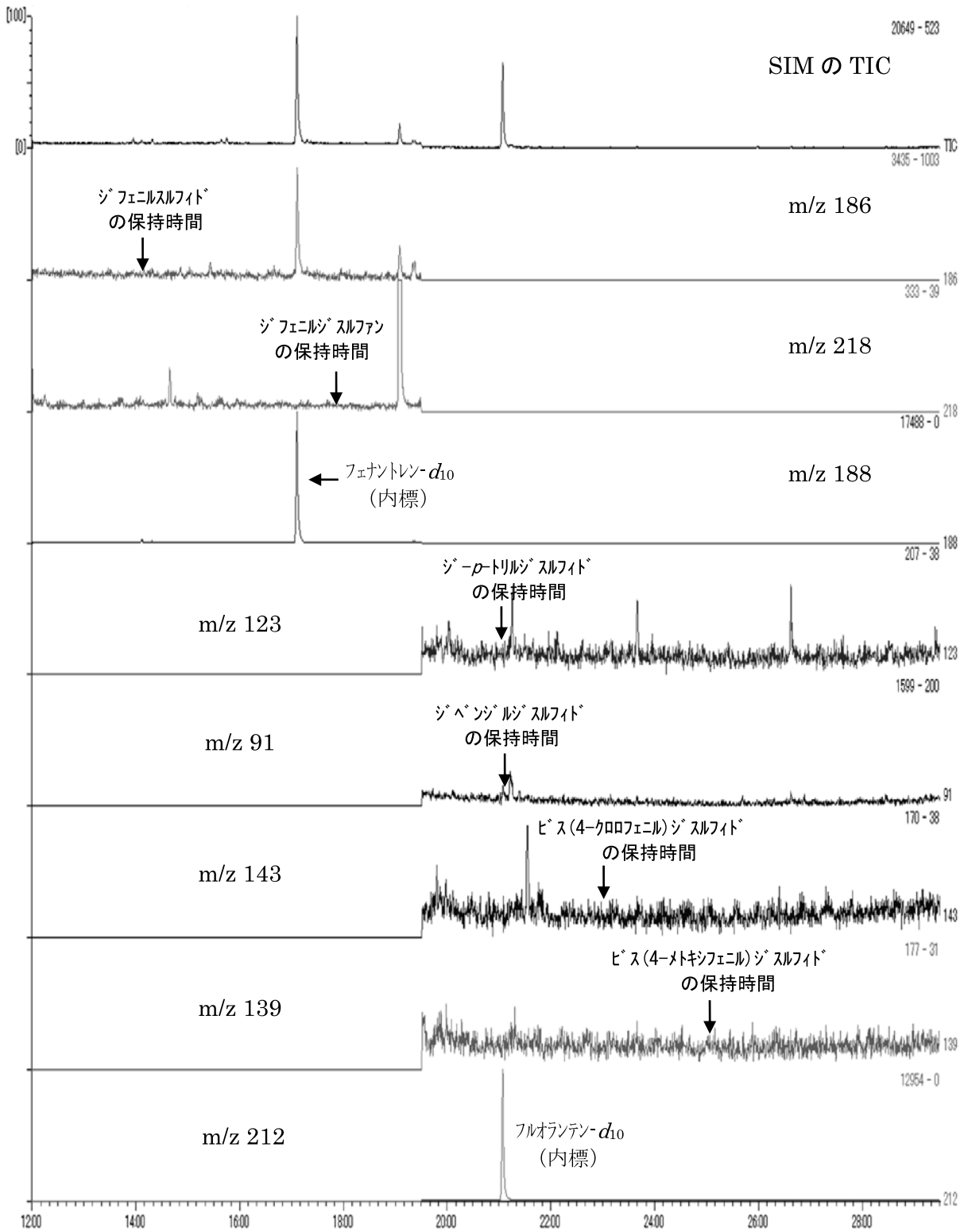


図5 無添加試料（海水・倉敷市水島沖）のクロマトグラム

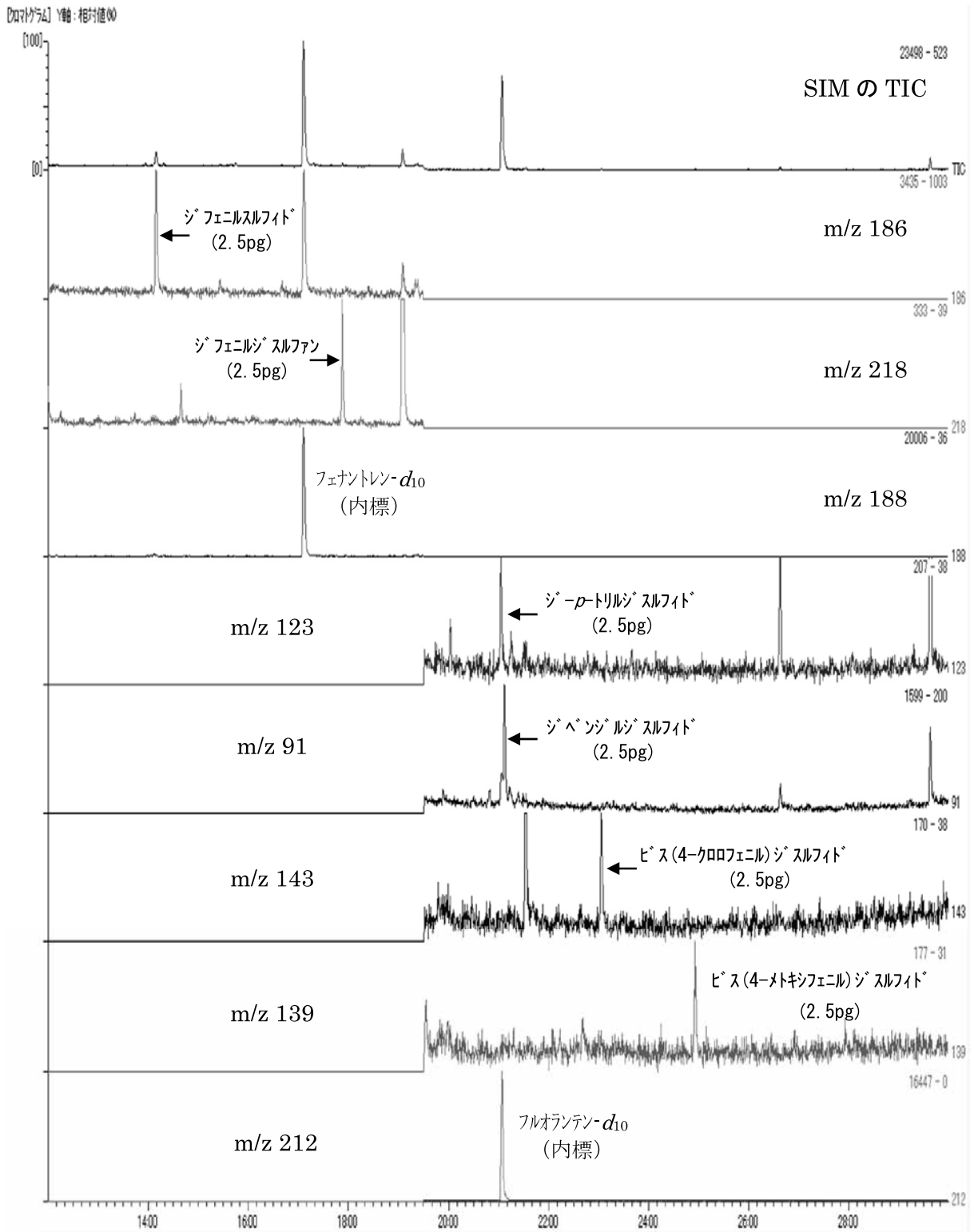


図6 添加試料 (海水・倉敷市水島沖) のクロマトグラム

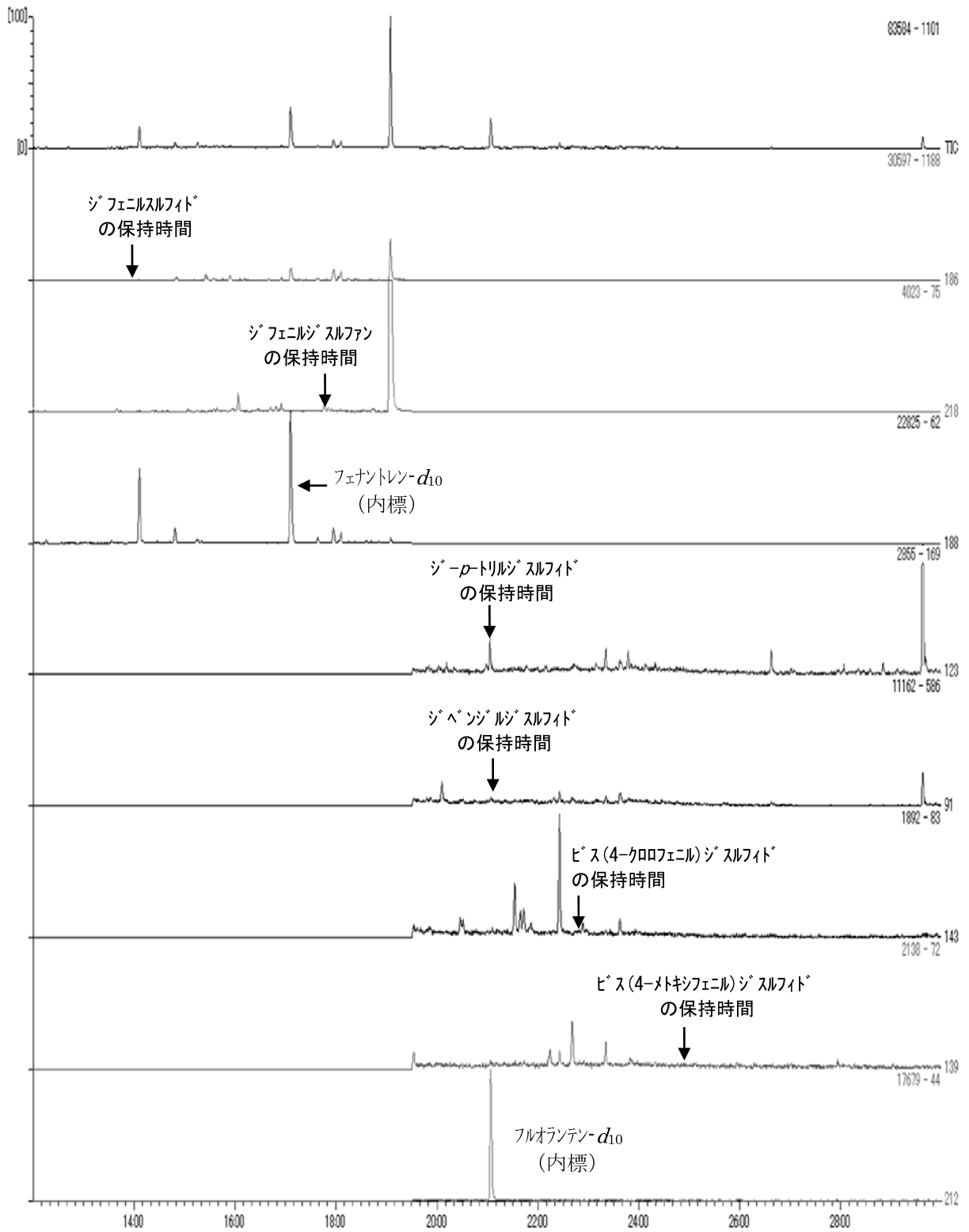


図7 無添加試料(河川水・笹ヶ瀬川笹ヶ瀬橋)のクロマトグラム

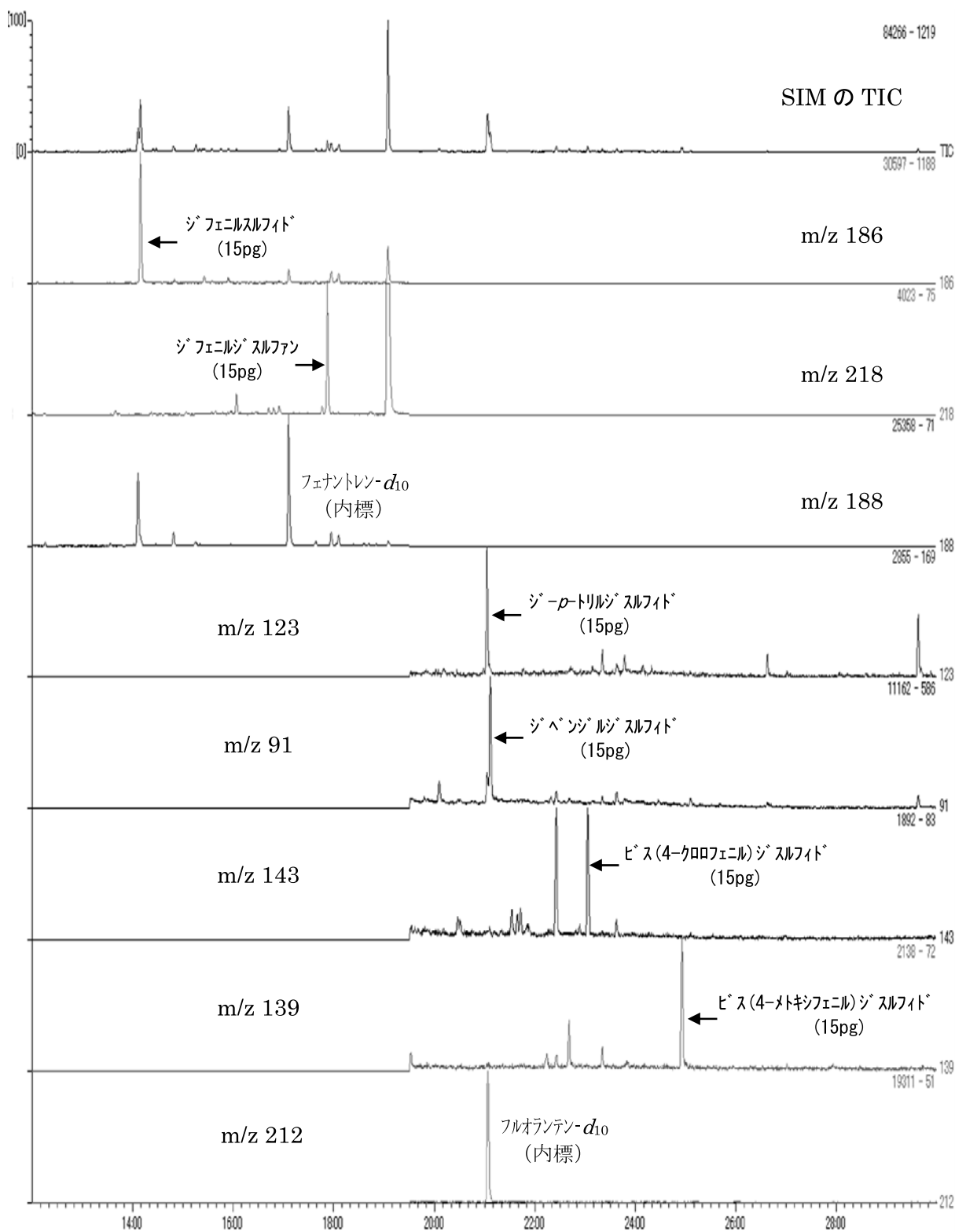


図8 添加試料（河川水・笹ヶ瀬川笹ヶ瀬橋）のクロマトグラム

4 まとめ

ジフェニルジスルフィド及びその類似物質 5 物質の多成分同時分析法を検討したところ、ヘキサンを用いた溶媒抽出を行い、ガスクロマトグラフ質量分析計で分析することにより、次に示すとおり高感度な分析法が開発できた。

- 1) 対象物質は、ヘキサンによる溶媒抽出により、高い回収率で抽出できることがわかった。
- 2) 固相抽出は、検討した条件ではヘキサンによる溶媒抽出よりも回収率が低かった。
- 3) シリカゲルカートリッジカラムによるクリーンアップでは、ビス (4-メトキシフェニル) ジスルフィドを除き、第 1 フラクシオンのヘキサン画分に溶出した。
- 4) 環境水試料中では S-S 結合のないジフェニルジスルフィドを除き、冷暗所 (約 5℃) でも 1 日後には分解していたが、採水時にヘキサンを加えて振とうすることで、7 日間以上の保存が可能であることが分かった。
- 5) 開発した分析法は、水質試料中のジフェニルジスルフィド及びその類似物質 5 物質の分析に適用でき、検出下限は 0.46 ~ 1.1ng/L であった。
- 6) 河川水及び海水を用いた添加回収試験 (河川水は 15ng/L, 海水は 2.5ng/L 添加) の回収率は、それぞれ 97 ~ 115%, 100 ~ 119% であった。

なお、本研究は環境省委託の平成 26 年度及び平成 27 年度化学物質分析法開発調査 (環境省環境安全課) と連携して実施した。

文 献

- 1) 吉岡敏行, 浦山豊弘, 新 和大, 山本淳: 水質汚濁防止法に規定された指定物質の GC/MS を用いた水質分析法の検討, 全国環境研究会誌, 39 (3), 60-68, 2014
- 2) 環境省総合環境政策局環境保険部環境安全課: 化学物質環境実態調査実施の手引き (平成 20 年度版), 平成 21 年 3 月, 2009
- 3) 吉岡敏行, 山辺真一, 大月史彦, 新 和大: 有害化学物質の環境汚染実態の解明と分析技術の開発に関する研究 - GC/MS を用いた水質中脂肪酸メチルエステル (FAME) 等の多成分分析法の検討 -, 岡山県環境保健センター年報, 37, 29-40, 2013
- 4) 環境庁環境保健部環境調査室: 昭和 57 年度化学物質分析法開発調査報告書, 133-137, 1983