

# HPLC, GC/MSによるハロスルフロンメチルの分析

Analysis of Halosulfuronmethyl by HPLC, GC/MS

西岡 信浩                      川波 誉大                      久保 正弘  
Nobuhiro NISHIOKA          Yoshihiro KAWANAMI          Masahiro KUBO

## はじめに

環境問題の一つとして、ゴルフ場農薬の問題がある。ゴルフ場農薬であるハロスルフロンメチルはインプールという商品名で販売されている除草剤である。環境庁から出されている「ゴルフ場で使用される農薬による水質汚濁の防止に係る暫定指導指針について」<sup>1)</sup>の中では、この農薬の指針値は示されていない。しかし、県内ゴルフ場で多く使用されていることから、新たに検査項目に入れて調査を行うこととなった。ハロスルフロンメチルはHPLCでの測定が用いられているが、この方法では情報量が少ないため検出に際しての確認が難しいという問題点がある。

そこで、今回HPLC, GC/MSによるハロスルフロンメチル分析の検討を行い、その結果若干の知見が得られたので報告する。

## 調査方法

### 1. 試薬

アセトニトリル, 酢酸エチル, 酢酸, アセトン (和光残留農薬用), AccuBOND-ODS(C18) (500g, 6ml) (J&W社製), SEP-PAK SILICA Plus(Waters製) ハロスルフロンメチル (日産化学工業株式会社)

### 2. 器具

ロータリーエバポレーター

### 3. 装置

GC/MS:GC HEWLET PACKARD 6890

MS JOEL Automass II 50

HPLC:HITACHI L-6200 Intelligent Pump

L-3000 Photo Diode Array Detector

## 4. GC/MS及びHPLCの測定条件

### 1) HPLC測定条件

カラム: Inertsil-ODS2 4.6mm×250mm

カラム温度: 40°C

溶離液: アセトニトリル: 水: 酢酸=50:50:0.1

FLOW: 1ml/min

検出波長: 254nm

### 2) GC/MS測定条件

カラム: PTE-5 0.25mm×5m 0.25µm

カラム温度: 70°C(2min)-20°C/min-280°C(2min)

注入口温度: 240°C (スプリットレス)

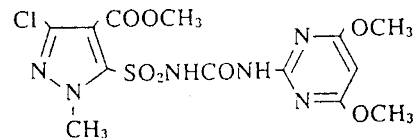
キャリアーガス: He 400kPa(1.5min)-30kPa

インターフェイス: 240°C

イオン源温度: 210°C

イオン化電流: 300µA

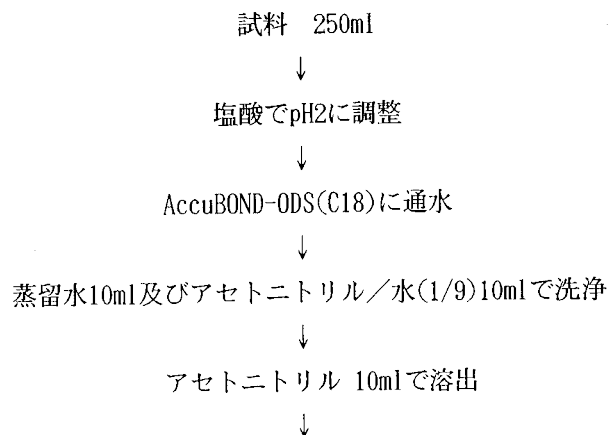
イオン化電圧: 70eV



Halosulfuronmethyl C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>7</sub>S:434.8

## 5. 抽出操作

日産化学工業株式会社開発の分析フローを参照した。



濃縮, 乾固  
↓  
酢酸エチル 2mlで残さを溶解 (5回)  
↓  
SEP-PAK SILICA(Plus)に溶解液を展開  
↓  
0.1%酢酸含有酢酸エチル 10mlで溶出  
↓  
濃縮, 乾固  
↓

アセトニトリルで残さを溶解し 1mlに定容後HPLCで測定 ①

アセトンで残さを溶解し 1mlに定容後GC/MS測定②

## 結果及び考察

### 1. HPLCによる測定について

蒸留水250mlを用い, これにハロスルフロメチル濃度10mg/lのアセトン溶液100 $\mu$ l (ハロスルフロメチル1 $\mu$ g)を添加し抽出操作①に従い回収実験を行った。洗浄の際アセトニトリル/水(3/7)で行った結果, 目的物質まで溶出してしまった。そこで比率を1/9で洗浄を行ったところ目的物質は溶出されておらず目的物質付近での洗浄効果もみられた。したがって, 洗浄操作にはアセトニトリル/水(1/9)で行うことにした。

湖沼水を用い, 抽出操作①により添加回収実験を行ったところ平均回収率93%(CV=6.3%, n=5)と良好な結果であった。HPLCのチャートを図1に示す。

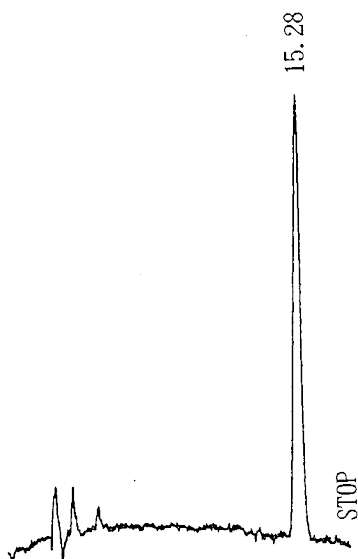


図1 ハロスルフロメチルのHPLCチャート

### 2. GC/MSによる測定について

ハロスルフロメチル標準液の直接導入により図2に示すマスパターンを得た。図2より分子イオン( $M^+$ )435も確認でき, 基準ピークは $[C_6H_7N_2O_3ClS]$ 222であった。このことよりGC/MSでの測定は可能であると思われる。そこで次にGC/MS(SCAN)で分析を行った。その結果, 図3と図4に示すTICおよびマスパターンを得た。図3に示すように2つのピーク(ピーク1, 2)が認められ, またこれらのピークからは分子イオン( $M^+$ )435は確認することができなかった。ピーク1からは基準ピーク222は確認することができるがピーク2からは確認できなかった。これはカラム内でハロスルフロメチルが分解あるいは変化したのではないかと考えられる。

そこで, 今回SIM測定においてはピーク1では $[C_6H_7N_2O_3ClS]$ 222(ターゲット), 107, 253(リファランス), ピーク2では $[C_7H_8N_4O_5S]$ 260(ターゲット), 139, 327(リファランス)を使用し, カラム内で分解した化合物でも定量可能かどうかを検討した。その結果, ピーク1は不安定なピークであり定量には不適切であることが分かった。したがって, ピーク2について蒸留水250mlを用い, これにハロスルフロメチル濃度10mg/lのアセトン溶液100 $\mu$ l (ハロスルフロメチル1 $\mu$ g)を添加し抽出操作②に従い回収実験を行った結果を表1に示す。平均回収率は103%(CV=8.8%, n=3)であり十分定量可能であることが分かった。

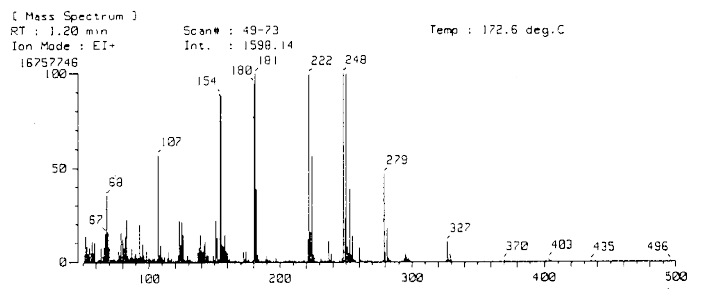


図2 ハロスルフロメチルの直接導入によるマススペクトル

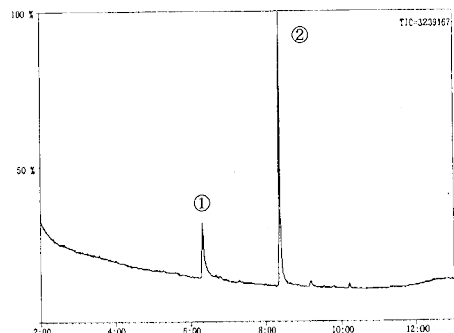


図3 ハロスルフロメチルのTIC

## ま と め

HPLC, GC/MSを用いて、ハロスルフロメチルの定量方法を検討し、次のことが分かった。

1) HPLCによる測定では、洗浄操作においてアセトニトリル/水(1/9)で行うことにより目的物質を溶出させずに洗浄の効果がみられる。また、湖沼水を用いた添加回収実験の結果、回収率は93%、CV%(n=5)は6.3の結果を得た。

2) GC/MSによる測定では、2つのピークが得られピーク1は不安定なピークであるため定量には不適切である。ピーク2によるSIM測定では、ターゲットm/zは260、リファランスマ/zは139, 327が適切である。また、蒸留水を用いた添加回収実験の結果、回収率は103%、CV%(n=3)は8.8の結果を得た。このことによりGC/MSによる水試料中のハロスルフロメチルの分析は可能であることが分かった。

今後は、HPLC, GC/MSによる他物質の同時抽出、同時測定等についてさらに検討を行い、より正確に、より簡便な分析方法を検討したいと考えている。

最後に、ハロスルフロメチル分析にあたり、分析法及び標準品を提供していただいた日産化学工業株式会社に感謝の意を表します。

## 文 献

- 1) 環境庁水質保全局, 環水土第77号: ゴルフ場で使用される農薬による水質汚濁の防止に係る暫定指導指針について(1990)

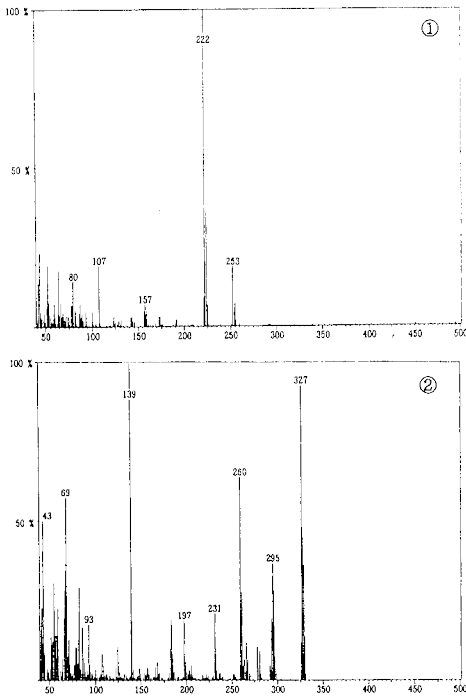


図4 ピーク①, ②のマススペクトル

表1 添加物回収実験結果

	HPLC	GC/MS
回収実験	回収率%	回収率%
1	90	110
2	97	107
3	102	93
4	89	—
5	89	—
平均回収率	93	103
CV値%	6.3	8.8