

# 水道水質管理目標設定項目の候補とされている農薬のGC/MS一斉分析法の開発

誌名	環境科学会誌 = Environmental science
ISSN	09150048
著者名	小林, 憲弘 久保田, 領志 田原, 麻衣子 清水, 久美子 杉本, 直樹 西村, 哲治
発行元	環境科学会
巻/号	25巻5号
掲載ページ	p. 378-390
発行年月	2012年9月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター  
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council  
Secretariat



## 一般論文

水道水質管理目標設定項目の候補とされている  
農薬の GC/MS 一斉分析法の開発小林 憲弘<sup>†</sup>・久保田領志・田原麻衣子・  
清水久美子・杉本 直樹・西村 哲治

## 摘 要

水道水質管理目標設定項目の候補とされている農薬 135 物質のうち 60 物質の GC/MS 一斉分析法を検討した。農薬混合標準液を用いた分析結果では、いずれの農薬についても、検量線の直線性および繰り返し分析の再現性は概ね良好であった。また、一日許容摂取量 (ADI) に基づいて目標値を推定可能な 59 物質全ての定量下限値は各目標値よりも低い濃度となり、そのうち 56 物質については目標値の 1/100 よりも低い濃度まで定量可能であった。さらに、精製水および水道水を用いて添加回収試験を行ったところ、 $\text{Log}P_{\text{ow}}$ あるいは水溶解度によって、固相抽出カラムによって濃縮できるかどうかを判断することが概ね可能であり、43 物質については、回収率の平均値が 70 ~ 120% の範囲の良好な結果を得ることができた。なお、本研究において開発した GC/MS 一斉分析法は、最終的には水道水質検査法の新しい標準検査法に発展させることを目的としているが、そのためには、複数機関による分析法バリデーションを行い、本法の分析精度を検証する必要がある。今後は、本法の妥当性評価を早急に実施したい。

キーワード：水道水、水質、農薬、GC/MS、一斉分析

## 1. はじめに

我が国の水道において、農薬は「評価値が暫定であったり検出レベルは高くないものの水道水質管理上注意喚起すべき項目」であるとして、水質管理目標設定項目の中の健康関連 14 項目に含まれており、分析対象とする各農薬の検出値をその目標値で除した値の総和が 1 を超えないこととする「総農薬方式」と呼ばれる管理原則が適用されている<sup>1)</sup>。また、その分析対象農薬については、各水道事業者がその地域の状況を勘案して適切に選定することを基本としているが、各事業者が自ら選定作業を行うことは困難であることから、厚生労働省によって、近年の国内推定出荷量、検出状況、一日許容摂取量 (ADI) 等のデータに基づいて、水道水から検出される可能性が高いと考えられる第 1 候補群 102 農薬 (以下、1 群農薬) がリストアップされている<sup>2)</sup>。

しかし、上記の 1 群農薬の選定においては、水道

水に適した分析方法が既に存在することが前提となっており、分析を行えば水道水から検出される可能性があるが、現在のところ水道水に適した分析方法がないため、1 群農薬として選定されなかった農薬が他にも存在する。厚生労働省では、このような農薬についても以下に示すように幾つかの群に分けてリストアップしており、今後、定期的に分析対象農薬のリストを更新することとしている。

- ・国内推定出荷量が 50 トン以上あることから、測定すれば検出されるおそれがあるとされている、第 2 候補群 26 農薬<sup>3)</sup> (以下、2 群農薬)。
- ・国内推定出荷量が 50 トン未満であるため測定しても検出されるおそれがないとされている、第 3 候補群 78 農薬<sup>3)</sup> (以下、3 群農薬)。
- ・厚生労働省に設置されている水質基準逐次改正検討会において現在の農薬の使用実態等を踏まえて新たに検討対象として挙げられた、新規追加 31 農薬<sup>4)</sup> (以下、新規追加農薬)。

2012 年 2 月 29 日受付, 2012 年 5 月 24 日受理

国立医薬品食品衛生研究所, 〒158-8501 東京都世田谷区上用賀 1-18-1

<sup>†</sup> Corresponding author: norihiro.kobayashi@nihs.go.jp

水道水の安全性を確保するためには、既に分析法が確立されている1群農薬のみならず、これに上記の2群、3群、および新規追加農薬を加えた全ての農薬を母集団とした上で、分析対象とする農薬を選定することが望ましいと考えられる。そのため、これらの農薬について、分析法の早急な確立が求められている。

一方、分析対象農薬が更新・追加された場合は、検査に要する労力が増大するため、可能な限り多くの物質を簡便かつ一斉に分析することが可能な手法を開発することが、水道水質における農薬類の管理を合理的に進める上で重要であると考えられる。

そこで、本研究では、水道水中の存在実態について情報を得る必要があると考えられるものの、現時点においてまだ水道水に適した分析方法が確立されていない135種の農薬を母集団として、ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)を用いた一斉分析法の確立を目的とした分析条件の最適化や前処理方法の検討を行い、一定の知見を得たので、その結果を報告する。

## 2. 研究方法

本研究では、採取した水道水を、前処理操作として固相抽出カラムに通水して濃縮することで試料溶液とし、この一定量を直接GC/MSに注入して一斉定量を行う分析方法の確立を目的とした。そのために、標準溶液を用いてGC/MS分析条件の最適化を行い、さらに精製水および水道水に標準溶液を添加した試料を用いて前処理操作における回収率の評価を行った。

### 2.1 対象物質

本研究における対象物質の母集団は、前述の2群農薬26物質、3群農薬78物質、および新規追加農薬31物質を併せた合計135物質であるが、これらの物質のうち、GC/MS一斉分析に適さないと考えられるもの、すなわち前処理操作において誘導体化等の処理を必要とするもの、GC/MSにおける感度が極端に低いものなどが70物質あり、これらについては今回の検討対象から除外した。また、3群農薬のうち、化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律(化審法)により第一種特定化学物質に指定されているケルセン(ジコホル)および毒物及び劇物取締法(毒劇法)により特定毒物に指定されているパラチオンメチルは標準品の入手・保管が困難であることから対象から除外した。また、2群農薬のダゾメットは新規追加農薬のメチルイソチオシアネートに、3群農薬のフラチオカルブおよび新規追加農薬のカルボスルファンは1群農薬のカルボ

フランにそれぞれ加水分解することが知られており<sup>5,6)</sup>、水道水中においては加水分解による分解生成物を分析の方が合理的であると考えられるため、本研究においてはこれらの3物質は対象から除外した。本研究において最終的に検討対象物質として選定した農薬60物質とその基本的情報を表1に示す。なお、表1のADIについては、主として厚生労働省(2003)<sup>7)</sup>の資料中の値を引用したが、その後改正があったものについては修正した('12/4/20確認)。また、水とオクタノール中での分配係数である $\text{Log}P_{ow}$ はU.S.EPA(2011)<sup>8)</sup>により開発・公開されている物性値予測ソフトウェア Estimation Program Interface (EPI) Suite に搭載されている実測値データベースの値を示した。実測値がない場合は同ソフトを用いて計算した値を示した。

### 2.2 標準品、試薬、溶媒等

各農薬の市販標準品は、和光純薬工業(株)あるいは関東化学(株)から残留農薬試験用の規格品を単品で購入し、以下に記す手順によって精秤・希釈・混合したものを使用した。内標準物質として用いた9-プロモアントラセンは、和光純薬工業(株)製の環境分析用の規格品を購入し、農薬の市販標準品と同様に精秤・希釈・混合したものを使用した。脱塩素処理を行うために水道水に添加したアスコルビン酸ナトリウムは、和光純薬工業(株)製の特級品を使用した。また、ジクロロメタンは和光純薬工業(株)製の残留農薬・PCB試験用を、アセトンは和光純薬工業(株)製の高速液体クロマトグラフ用を、メタノールは関東化学(株)製の高速液体クロマトグラフ用を、精製水はミリ-Q SP standard (Millipore 製)により精製して得られたものを使用した。溶媒については、GC/MSにより分析対象物質と同一条件で分析を行い、分析対象物質を含んでいないことを確認した。

### 2.3 農薬標準原液および混合標準液の調製

各農薬の市販標準品10mgをウルトラミクロ天秤(Mettler-Toledo社製XP2U)で秤量して別々のメスフラスコに採り、それぞれをジクロロメタンに溶かして100mLとしたものを標準原液とした(100mg/L)。この標準原液は使用時まで遮光して-20℃の冷凍庫で保管した。また、各農薬の標準原液の1.0mLずつを同じメスフラスコに採り、ジクロロメタンで100mLに定容した混合標準液(各農薬につき1.0mg/L)を調製した。これをさらにジクロロメタンで段階希釈したものを検量線作成に用い、アセトンで500 $\mu\text{g/L}$ の濃度に希釈したものを添加回収試験に用いた。

表1 分析対象農薬の基本的情報

ID <sup>a)</sup>	農薬名称	ADI <sup>b)</sup> [mg/kg/日]	目標値 <sup>c)</sup> [mg/L]	CAS No.	分子式	分子量	水溶解度 <sup>d)</sup> [mg/L]	LogPow <sup>d)</sup>
2-4	シプロコナゾール	0.0099	0.02	113096-99-4	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> O	291.8	1.4 × 10 <sup>2</sup>	2.9
2-16	シハロホップブチル	0.0024	0.006	122008-85-9	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> FNO <sub>3</sub>	357.4	7.0 × 10 <sup>-1</sup>	3.3
2-17	プロチオホス	0.0015	0.004	34643-46-4	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>2</sub>	345.2	9.5 × 10 <sup>-2*</sup>	5.7
2-20	CYAP (シアノホス)	0.001	0.003	2636-26-2	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>3</sub> PS	243.2	4.6 × 10 <sup>1</sup>	2.7
2-21	メトラクロール	0.097	0.2	51218-45-2	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> ClNO <sub>2</sub>	283.8	5.3 × 10 <sup>2</sup>	3.1
2-24	ACN (キノクラミン)	0.002	0.005	2797-51-5	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> ClNO <sub>2</sub>	207.6	6.3 × 10 <sup>3</sup>	2.1
2-25	シラフルオフェン	0.11	0.3	105024-66-6	C <sub>25</sub> H <sub>29</sub> FO <sub>2</sub> Si	408.6	1.0 × 10 <sup>-3</sup>	8.2
3-1	BPPS (プロバルギット)	0.0083	0.02	2312-35-8	C <sub>19</sub> H <sub>25</sub> O <sub>4</sub> S	350.5	2.2 × 10 <sup>-1</sup>	5.0
3-4	ベンフレゼート	0.026	0.07	68505-69-1	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> S	256.3	1.9 × 10 <sup>2*</sup>	2.4
3-5	ピラゾキシフェン	0.0015	0.004	71561-11-0	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	403.3	9.0 × 10 <sup>2</sup>	3.7
3-10	プロメトリン	0.022	0.06	7287-19-6	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> S	241.4	3.3 × 10 <sup>1</sup>	3.5
3-11	ジメチルピルホス	0.004	0.01	2274-67-1	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P	331.5	1.3 × 10 <sup>2</sup>	3.1
3-13	フェンバレレート	0.02	0.05	51630-58-1	C <sub>25</sub> H <sub>22</sub> ClNO <sub>3</sub>	419.9	2.0 × 10 <sup>-3</sup>	6.2
3-14	ピリミホスメチル	0.025	0.06	29232-93-7	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> PS	305.3	8.6	4.2
3-16	メトリブジン	0.0125	0.03	21087-64-9	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> OS	214.3	1.1 × 10 <sup>3</sup>	1.7
3-22	メトミノストロビン	0.016	0.04	133408-50-1	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	284.3	1.3 × 10 <sup>2</sup>	2.3
3-23	プロボキスル (PHC)	0.063	0.2	114-26-1	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub>	209.3	1.9 × 10 <sup>3</sup>	1.5
3-24	ベルメトリン	0.048	0.1	52645-53-1	C <sub>21</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	391.3	6.0 × 10 <sup>-3</sup>	6.5
3-25	プロバホス	0.004	0.001	7292-16-2	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> O <sub>4</sub> PS	304.3	1.3 × 10 <sup>2</sup>	3.7
3-29	アミトラズ	0.0025	0.006	33089-61-1	C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub>	293.4	1.0 × 10 <sup>0</sup>	5.5
3-30	ジクロフェンチオン (ECP)	0.0025	0.006	97-17-6	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PS	315.2	2.5 × 10 <sup>-1</sup>	5.1
3-31	フラメトビル	0.007	0.02	123572-88-3	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	333.8	2.3 × 10 <sup>1*</sup>	3.0*
3-32	クロルピリホスメチル	0.01	0.03	5598-13-0	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> PS	322.5	4.8 × 10 <sup>0</sup>	4.3
3-33	カミロン	0.01	0.03	99485-76-4	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>2</sub> O	302.8	2.5*	2.6
3-34	シベルメトリン	0.05	0.1	52315-07-8	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	416.3	1.2 × 10 <sup>-1</sup>	6.6
3-35	エトベンザニド	0.044	0.1	79540-50-4	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	340.2	9.2 × 10 <sup>-1</sup>	4.3
3-37	アメトリン	0.072	0.2	834-12-8	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> S	227.3	2.1 × 10 <sup>2</sup>	3.0
3-39	シアナジン	0.0015	0.004	21725-46-2	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>6</sub>	240.7	1.7 × 10 <sup>2</sup>	2.2
3-43	ホスチアゼート	0.001	0.003	98886-44-3	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> NO <sub>3</sub> PS <sub>2</sub>	283.3	9.9 × 10 <sup>3</sup>	1.7
3-44	バクプロトラゾール	0.02	0.05	76738-62-0	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>3</sub> O	293.8	2.6 × 10 <sup>1</sup>	3.2
3-47	ピリミノバクメチル	0.02	0.05	136191-64-5	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	361.4	9.0 × 10 <sup>1</sup>	2.8
3-51	シルトリン	0.02	0.05	68359-37-5	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> FNO <sub>3</sub>	434.3	3.0 × 10 <sup>-3</sup>	6.0
3-56	チフルザミド	0.02	0.05	130000-40-7	C <sub>13</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>2</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	528.1	1.6	4.9*
3-57	ウニコナゾール P	0.016	0.04	83657-17-4	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> O	291.8	8.4	3.7
3-60	モノクロトホス	0.0006	0.002	6923-22-4	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>3</sub> P	223.2	1.0 × 10 <sup>0</sup>	-0.2
3-62	プロバニル	0.017	0.04	709-98-8	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> NO	218.1	1.5 × 10 <sup>2</sup>	3.1
3-63	ベンダイオカルブ	0.00035	0.009	22781-23-3	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>4</sub>	223.2	2.6 × 10 <sup>2</sup>	1.7
3-64	テトラクロルピルホス (CVMP)	0.004	0.01	22248-79-9	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>4</sub> P	366.0	1.1 × 10 <sup>1</sup>	3.5
3-68	インダノファン	0.0035	0.009	133220-30-1	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> ClO <sub>3</sub>	340.8	1.4 × 10 <sup>1</sup>	4.0*
3-70	シメチリン	0.042	0.1	87818-31-3	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	274.4	6.3 × 10 <sup>1</sup>	4.6
3-71	ブタクロール	0.01	0.03	23184-66-9	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> ClNO <sub>2</sub>	311.9	2.0 × 10 <sup>1</sup>	4.5
3-77	メタミドホス	0.0006	0.002	10265-92-6	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> PS	141.1	1.0 × 10 <sup>0</sup>	-0.8
3-79	クロルタルジメチル (TCTP)	-	-	1861-32-1	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	332.0	5.0 × 10 <sup>-1</sup>	4.3
新-3	カズサホス	0.00025	0.0006	95465-99-9	C <sub>10</sub> H <sub>23</sub> PS <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	270.4	2.5 × 10 <sup>2</sup>	3.9
新-5	ピラクロホス	0.001	0.003	77458-01-6	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PS	360.8	3.3 × 10 <sup>1</sup>	3.8
新-6	トルフェンピラド	0.0056	0.01	129558-76-5	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	383.9	1.2 × 10 <sup>-2*</sup>	5.6
新-10	ホサロン	0.002	0.005	2310-17-0	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> ClNO <sub>4</sub> PS <sub>2</sub>	367.8	3.1	4.4
新-11	シプロジニル	0.027	0.07	121552-61-2	C <sub>4</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub>	225.3	1.3 × 10 <sup>1</sup>	4.0
新-15	テブコナゾール	0.029	0.07	107534-96-3	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> ClN <sub>3</sub> O	307.8	3.6 × 10 <sup>1</sup>	3.7
新-16	ジフェノコナゾール	0.0096	0.02	119446-68-3	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	406.3	1.5 × 10 <sup>1</sup>	4.3
新-18	オキサジクロメホン	0.0091	0.02	153197-14-9	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	376.3	1.8 × 10 <sup>-1</sup>	5.2*
新-19	ボスカリド	0.044	0.1	188425-85-6	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	343.2	2.0 × 10 <sup>1*</sup>	3.0
新-20	テトラコナゾール	0.004	0.01	112281-77-3	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O	372.1	1.6 × 10 <sup>2</sup>	3.6
新-21	シメコナゾール	0.0085	0.02	149508-90-7	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> FN <sub>3</sub> OSi	293.4	3.8 × 10 <sup>1*</sup>	3.2
新-22	トリフルミゾール	0.0185	0.05	99387-89-0	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> ClF <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O	345.6	1.3 × 10 <sup>1</sup>	1.4
新-24	アセタミプリド	0.071	0.2	135410-20-7	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>4</sub>	222.7	4.2 × 10 <sup>2</sup>	2.6*
新-26	チアメトキサム	0.018	0.05	153719-23-4	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	291.7	2.9 × 10 <sup>2*</sup>	0.8*
新-28	チアクロプリド	0.012	0.03	111988-49-9	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> ClN <sub>3</sub> S	252.7	2.3 × 10 <sup>2*</sup>	2.3*
新-29	オリサストロビン	0.052	0.1	248593-16-0	C <sub>18</sub> H <sub>25</sub> N <sub>5</sub> O <sub>5</sub>	391.4	1.5 × 10 <sup>1*</sup>	2.4*
新-31	プロマシル	0.019	0.05	314-40-9	C <sub>2</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Br	261.1	8.2 × 10 <sup>2</sup>	2.1

a) 2群, 3群, 新規追加農薬毎に, 厚生労働省 (2010)<sup>4)</sup> の農薬リストにおいて割り振られた番号を示した。

b) 主として厚生労働省 (2003)<sup>7)</sup> の資料中の値を引用し, その後改正されたものについては修正した (\*12/4/20 確認)。

c) 各農薬の ADI から以下の式を用いて計算した。

$$\text{目標値 [mg/L]} = \text{ADI [mg/kg/日]} \times 50 [\text{kg}] / 2 [\text{L/日}] \times 10 [\%]$$

d) U.S.EPA (2011)<sup>8)</sup> により開発・公開されている物性値予測ソフトウェア Estimation Program Interface (EPI) Suite に搭載されている実測値データベースの値を示した。実測値がない場合は同ソフトを用いて計算した値を示し, 値の右に “\*” を付した。

## 2.4 分析条件の最適化と分析精度の検証

対象農薬の標準液を用いて、GC/MS (HP6890 GC System-HP5973 Mass Selective Detector, Agilent Technologies) にスプリットレス法により 2  $\mu$ L を注入して分析条件の検討を行った。

最初に、各農薬の個別標準液を用いて、Scan モードにより各農薬の EI マススペクトルを分析し、保持時間を確認するとともに、フラグメントイオンの強度に基づいて定量イオンと確認イオンをそれぞれ 1 つずつ選定した。次に、混合標準液を用いて、SIM モードにより各ピークの分離と形状が良好で S/N 比が最も高くなるように、カラムの昇温条件や注入口温度を含めた分析条件の最適化を行った。なお、分析条件の検討においては、厚生労働省 (2005)<sup>9)</sup>、大和田ら (2008)<sup>10)</sup> の報告等を参考にした。

分析条件について最適化を行った後、各農薬につき 0, 3, 10, 30, 100, 300 および 1000  $\mu$ g/L の農薬混合標準液を作製し、各濃度の標準液を 5 回ずつ繰り返し分析することで、各農薬の検量線を作成した。この検量線データから、各農薬の検量線の直線性および繰り返し分析におけるデータの再現性について検証するとともに、S/N 比 10 を基準とした定量可能な最低濃度における繰り返し分析の標準偏差 (SD) の 10 倍 (10 $\sigma$ ) の値を農薬濃度に換算して各農薬の定量下限値を算出した。さらに、これを前処理操作における濃縮倍率 (500 倍) で割ることによって、検水としての定量下限濃度に換算し、これを各農薬の ADI から推定される目標値と比較することで、本研究の条件検討から得られた定量下限値が、目標値と比べて十分に低い値となるかどうかを評価した。なお、各農薬の目標値は、以下の式によって計算した。すなわち、体重 50 kg の成人が 1 日に 2L 飲水すると仮定し、飲料水から農薬を摂取する割合 (いわゆる寄与率) を 10% とした。

$$\begin{aligned} & \text{推定目標値 [mg/L]} \\ & = \text{ADI [mg/kg/日]} \times 50 [\text{kg}] / 2 [\text{L/日}] \times 10 [\%] \end{aligned}$$

## 2.5 精製水を用いた添加回収試験

検水の前処理操作による回収率を確認するため、精製水を用いた添加回収試験を実施した。前処理のプロトコルは、厚生労働省により通知されている水質管理目標設定項目の検査方法の別添方法 5 (固相抽出 - GC/MS による一斉分析法)<sup>11)</sup> を参考とした。検水中の各農薬の濃度が 1.0  $\mu$ g/L となるように、精製水 500 mL に対し 500  $\mu$ g/L の濃度の農薬混合標準液 1.0 mL を添加し、マグネティックスターラーを用いて 10 分以上攪拌を行った。次

に、ジクロロメタン、メタノール、および精製水各 5 mL を、ガラス製注射筒を用いて順番に通してコンディショニングした固相抽出カラムに、上記の試料水を加圧濃縮装置 (Sep-Pak コンセントレータ Plus, Waters) を用いて 10 mL/min の流速で通水した。通水後の固相カラムに窒素ガスを 30 分間通して十分に乾燥させた後、ジクロロメタン 5 mL を通して分析対象物質を溶出させ、溶出液を試験管に回収した。これに窒素ガスを穏やかに吹き付けて 0.9 mL 以下に濃縮した後、内標準物質として 5 mg/L の濃度の 9-プロモアントラセン標準液 100  $\mu$ L を添加し、ジクロロメタンを加えて 1 mL に調製したものを試験溶液とした。試験溶液の 2  $\mu$ L を GC/MS に注入し、各農薬と内標準物質のピーク面積の比を算出し、標準溶液の検量線を用いて回収率を求めた。なお、固相抽出カラムとして、Waters 社の Sep-Pak Plus C18 (以下、C18 と記載)、Oasis HLB Plus (以下、HLB と記載)、および Sep-Pak Plus PS-2 (以下、PS2 と記載) の 3 種類の固相抽出カラムを使用し、各固相抽出カラムの各農薬の回収率の差異について比較・検討した。各カラムにつき 5 回の添加回収試験を実施した。

## 2.6 水道水を用いた添加回収試験

国立医薬品食品衛生研究所の実験室において給水栓水 500 mL を採取し、これを上記の精製水を用いた添加回収試験と同様の手順で試験した。水道水に含まれる残留塩素による分析対象農薬の分解性について確認するために、農薬混合標準液を添加する前の水道水 500 mL に対しアスコルビン酸ナトリウム 20 mg を添加して脱塩素処理を行ってから 500  $\mu$ g/L の濃度の農薬混合標準液 1.0 mL を添加して前処理操作を行い、脱塩素処理していない試料の試験結果と比較した。脱塩素処理あり/なしそれぞれの水道水試料について、各 5 回の添加回収試験を行った。さらに、ブランク水 (農薬混合標準液を添加しない水道水) を用いた空試験を 5 回行うことで、採取した水道水中に、分析対象とする農薬類が含まれているかどうかについても確認した。なお、水道水を用いた添加回収試験では、固相抽出カラムは PS2 のみを使用した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 分析条件の最適化と分析精度の検証

GC/MS 分析の最適条件を検討し、本検討において最終的に決定した分析条件を表 2 に示す。この分析条件を用いて、農薬混合標準液を GC/MS に注入して得られたクロマトグラムを図 1 に、各農薬のピークの保持時間、選択したフラグメントイオンの

$m/z$ の値、および検量線作成時のデータから前処理操作における濃縮倍率を考慮して算出した定量下限値を表3に示す。なお、新規追加農薬のオキサジクロメホンについては、GC注入口で熱分解して *N*-メチレン-1-(3,5-ジクロロフェニル)-1-メチルアミン (DCIM) を生成するが、この分解反応は定量的であることが報告されている<sup>12)</sup>ことから、本研究においても熱分解で生じた DCIM を分析して定量を行った。

今回作成した検量線の濃度範囲である3~1000  $\mu\text{g/L}$ は、実際の水道水の分析では前処理操作により試料を500倍濃縮することから、検水中の農薬濃度として0.006~2  $\mu\text{g/L}$ に相当する。一方、分析対象とする農薬の目標値は、0.6~300  $\mu\text{g/L}$ の範囲にあることから、作成した検量線の濃度範囲は、最も目標値が低い農薬の目標値の1/100濃度まで分析を行っていることになり、本検量線を利用して分析精度の検証および定量下限値の算出を行うことは合理的であると考えられる。

分析対象とした60種いずれの農薬についても、検量線の直線性および繰り返し分析の再現性は概ね良好であった。検量線データの回帰直線の決定係数 ( $r^2$ ) は全ての物質について0.97より大きい値であり、繰り返し分析における相対標準偏差 (RSD) はほぼ全ての物質・濃度について10%よりも小さい値であった。

また、検量線作成の際のデータから検水中濃度に換算した定量下限値を算出し、これを目標値と比較したところ、ADIが設定されている59物質全ての定量下限値はその目標値よりも低い値となり、56物質については、定量下限値は目標値の1/100よりも低い値であった。ピラゾキシフェン、メタミドホ

ス、チアクロプリドの3物質については他の物質と比べて目標値とのマージンが小さい結果となったが、目標値の1/40程度まで定量が可能であることから、本分析法は有用と考えられる。

### 3.2 精製水を用いた添加回収試験

精製水を用いた添加回収試験における各農薬の回収率を、使用した3種類の固相抽出カラム間で比較したものを図2に示す。添加回収試験における各農薬の回収率と物性値との関係について検討したところ、 $\text{Log}P_{\text{ow}}$  および水溶解度との間に相関性が認められたことから、図2では回収率の値を各農薬の  $\text{Log}P_{\text{ow}}$  が低い順に並べて示した。全体的な傾向として、各固相抽出カラムの回収率に大きな違いは見られず、多くの農薬の回収率は100%に近い良好な結果が得られたが、 $\text{Log}P_{\text{ow}}$  が0.8以下の農薬と、5.5以上の農薬については、回収率が著しく低下する傾向を示した。具体的には、 $\text{Log}P_{\text{ow}}$  が1.4のトリフルミゾールから5.1のジクロフェンチオン (ECP) までの48農薬については概ね良好な回収率が得られたが、 $\text{Log}P_{\text{ow}}$  が0.8のチアメトキサムについては、HLBとPS2のみで良好な結果が得られ、 $\text{Log}P_{\text{ow}}$  が-0.8のメタミドホスおよび-0.2のモノクロトホスについては、いずれの固相カラムを使用しても回収率の平均値が40%以下と低い値であった。これらの農薬については、 $\text{Log}P_{\text{ow}}$  が低く水溶解度が高いことから、固相抽出カラムで吸着されにくく回収できなかったものと考えられる。既存研究においても本研究と同様に  $\text{Log}P_{\text{ow}}$  が低い高水溶性物質では固相抽出による回収率が低いことが報告されている (早川ら, 2005<sup>33)</sup>; 陣矢ら, 2011<sup>14)</sup>)。また、 $\text{Log}P_{\text{ow}}$  がそれぞれ5.5, 5.6, 5.7のアミトラズ、トルフェンピラド、およびプロチオホスの3農薬

表2 GC/MS分析条件

	項目	設定値
GC	機種	HP6890 GC System (Agilent Technologies)
	カラム	VF-5Pesticides FactorFOUR, 長さ30 m × 内径0.25 mm, 膜厚0.25 $\mu\text{m}$ (Varian, Inc.)
	オープン温度	50°C (1 min) → 20°C /min → 210°C (0 min) → 10°C /min → 290°C (5 min)
	注入口温度	250°C
	キャリアーガス・流量	He, 1.2 mL/min
	注入方法	スプリットレス (バージョフ時間1 min)
	注入量	2 $\mu\text{L}$
MS	機種	HP5973 Mass Selective Detector (Agilent Technologies)
	イオン化法	EI
	イオン化エネルギー	70 eV
	インターフェイス温度	280°C
	イオン源温度	230°C
	四重極温度	150°C

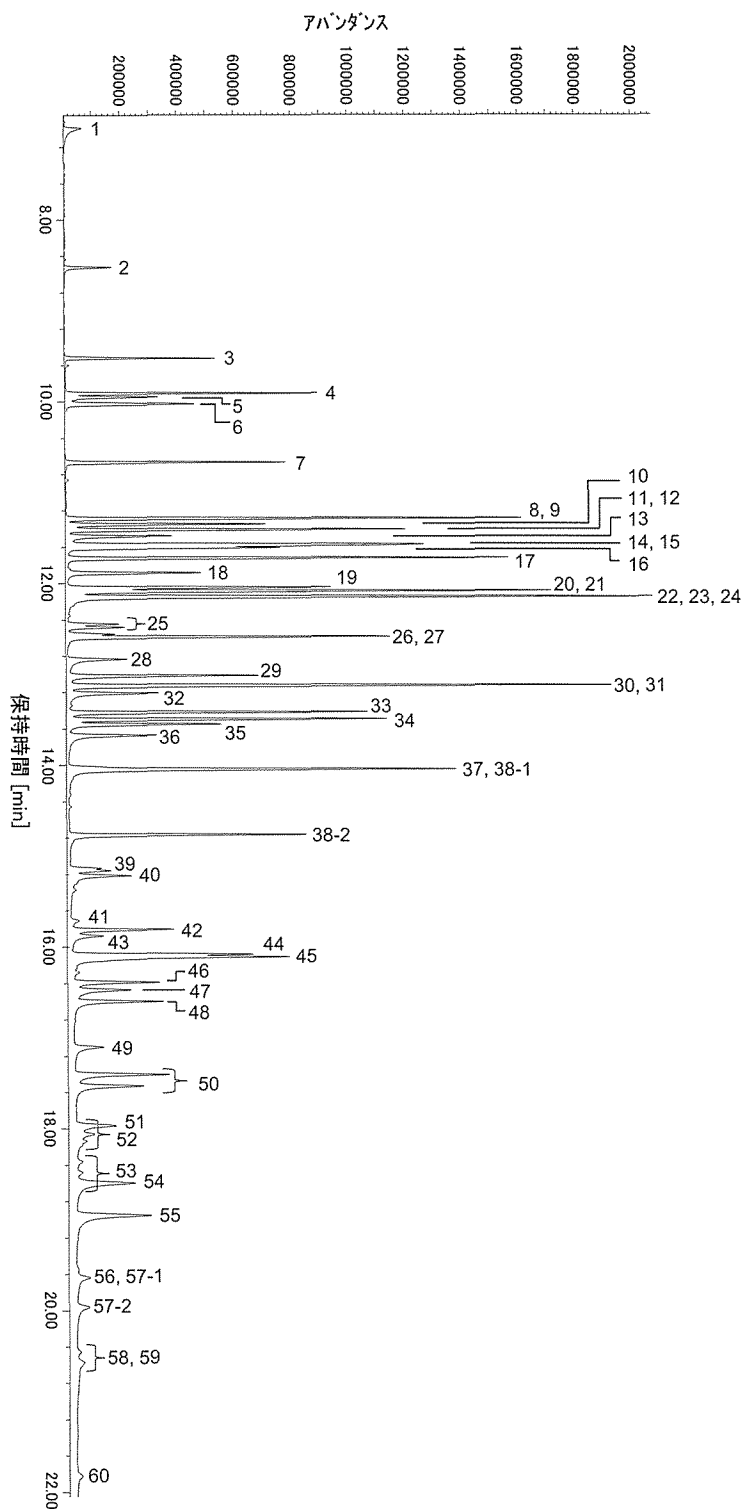


図 1 分析対象農薬 60 物質の TIC クロマトグラム

\*各ピークの保持時間順に番号を割り振った。この番号は表 3 の各農薬の番号と対応している。

表 3 各農薬の分析条件と定量下限値

# <sup>a)</sup>	農薬名	分析対象化合物	保持時間 [min]	<i>m/z</i> <sup>b)</sup>	定量下限 <sup>c)</sup> [ $\mu\text{g/L}$ ]	備考	
1	メタミドホス		6.99	94	141	0.05	
2	オキサジクロメホン		8.82	187	159	0.003	DCIM として分析
3	プロボキスル (PHC)		9.52	110	152	0.003	
4	ベンダイオカルブ		9.94	151	166	0.004	
5	モノクロトホス		9.95	127	192	0.02	
6	カズサホス		10.03	159	158	0.004	
7	シアノホス (CYAP)		10.67	243	109	0.001	
8	ベンフレセート		11.29	163	256	0.001	
9	ジクロフェンチオン (ECP)		11.29	279	223	0.001	
10	プロバニル		11.35	161	163	0.003	
11	クロルピリホスメチル		11.41	286	288	0.0008	
12	メトリブジン		11.41	198	144	0.004	
13	シメコナゾール		11.48	121	73	0.002	
14	アメトリン		11.57	227	212	0.005	
15	プロメトリン		11.59	241	184	0.005	
16	シンメチリン		11.61	105	123	0.003	
17	ピリミホスメチル		11.71	290	276	0.004	
18	プロマシル		11.89	205	207	0.004	
19	メトラクロール		12.05	162	238	0.002	
20	ジメチルビンホス		12.09	295	297	0.003	
21	シアナジン		12.09	225	212	0.005	
22	キノクラミン (ACN)		12.14	207	172	0.008	
23	クロルタルジメチル (TCTP)		12.15	301	299	0.001	
24	テトラコナゾール		12.15	336	338	0.005	
25	ホスチアゼート	異性体 1 異性体 2	12.44 12.48	195	283	0.01	2本のピーク面積を合計
26	チアメトキサム		12.56	212	182	0.01	
27	シプロジニル		12.59	224	225	0.004	
28	トリフルミゾール		12.83	278	206	0.004	
29	プロバホス		13.02	220	304	0.003	
30	テトラクロルビンホス (CVMP)		13.12	329	331	0.001	
31	ブタクロール		13.13	176	160	0.002	
32	バクプロトラゾール		13.21	236	125	0.004	
33	メトミノストロピン	(E)-メトミノストロピン	13.42	191	196	0.003	
34	プロチオホス		13.50	309	267	0.006	
35	チフルザミド		13.55	194	449	0.005	
36	ウニコナゾール P		13.67	234	236	0.005	
37	シプロコナゾール		14.05	222	139	0.004	
38	ピリミノバックメチル	(Z)-ピリミノバックメチル (E)-ピリミノバックメチル	14.05 14.77	302	256	0.01	2本のピーク面積を合計
39	プロバルギット (BPPS)	異性体 1 異性体 2	15.13 15.16	135	173	0.005	2本のピーク面積を合計
40	テブコナゾール		15.22	250	125	0.03	
41	アセタミプリド		15.71	152	126	0.3	
42	オリサストロピン		15.81	116	205	0.005	
43	クミルロン		15.88	267	120	0.07	
44	インダノファン		16.09	174	159	0.003	
45	フラメトビル		16.11	157	298	0.002	
46	ホサロン		16.39	182	367	0.004	
47	シハロホップブチル		16.47	256	229	0.009	



表 3 各農薬の分析条件と定量下限値 (続き)

# <sup>a)</sup>	農薬名	分析対象化合物	保持時間 [min]	$m/z$ <sup>b)</sup>		定量下限 <sup>c)</sup> [ $\mu\text{g/L}$ ]	備考
48	アミトラズ		16.60	121	132	0.009	
49	ピラクロホス		17.10	360	194	0.01	
50	ベルメトリン	cis-ベルメトリン	17.40	183	163	0.004	2本のピーク面積を合計
		trans-ベルメトリン	17.53				
51	エトベンザニド		17.97	179	149	0.03	
		異性体1	17.95				
52	シフルトリン	異性体2	18.06	163	206	0.01	4本のピーク面積を合計
		異性体3	18.14				
		異性体4	18.19				
		異性体1	18.36				
53	シベルメトリン	異性体2	18.48	163	181	0.02	4本のピーク面積を合計
		異性体3	18.56				
		異性体4	18.61				
			18.60				
54	ボスカリド		18.60	140	342	0.001	
55	シラフルオフェン		18.95	179	286	0.004	
56	チアクロプリド		19.55	126	101	0.8	
57	フェンバレレート	異性体1	19.64	167	125	0.01	2本のピーク面積を合計
		異性体2	19.96				
58	ジフェノコナゾール	異性体1	20.46	323	265	0.2	2本のピーク面積を合計
		異性体2	20.57				
59	ピラソキシフェン		20.61	105	91	0.1	
60	トルフェンピラド		21.82	383	197	0.04	

a) 各ピークの保持時間順に番号を割り振った。図1の各ピークの番号と対応している。

b) 定量イオン、確認イオンの順に記載した。

c) 前処理操作における濃縮倍率を考慮した検水中濃度としての定量下限を示した。

については、いずれの固相抽出カラムを用いても回収率の平均値が30～40%とあまり良好ではなく、 $\text{Log}P_{\text{ow}}$ が6以上のシフルトリン、フェンバレレート、ベルメトリン、シベルメトリン、およびシラフルオフェンの5農薬については、回収率の平均値が20%以下と非常に低い値であった。これらの農薬については、水溶解度が低いことから、試験中に使用したガラス器具や配管に吸着してしまい、回収できなかったことが考えられる。

また、オキサジクロメホンについては、いずれの固相抽出カラムを用いた場合も、回収率の平均値が170～180%と非常に高い値を示した。前述したように、オキサジクロメホンは、GC注入口で熱分解したDCIMを分析していることから、標準溶液中と試料溶液中での分解効率の違いや、GC注入口への吸着等の原因により、このように見かけ上回収率が高くなったものと考えられる。

前述したように、固相抽出カラムの違いによる回収率の差異は全体的には大きくはなかったが、 $\text{Log}P_{\text{ow}}$ が低いメタミドホス、モノクロトホス、およびチアメトキサムの3農薬において、C18の回

収率が他の2つの固相抽出カラムよりも低く、特にチアメトキサムで大きな差異が認められた。この結果から、今回分析対象とした農薬60物質については、HLBとPS2の回収率は同程度であり、C18を用いるよりも良好な結果が得られると判断した。そこで、この結果を受けて次に実施した水道水を用いた添加回収試験においては、固相抽出カラムとしてPS2のみを用いて試験を行った。

### 3.3 水道水を用いた添加回収試験

水道水(脱塩素処理あり/なし)を用いた添加回収試験の結果を図3に示す。脱塩素処理を行わなかった水道水では、精製水と比較して回収率が大きく低下する農薬が幾つか見られた。具体的には、アメトリン、プロメトリン、ピリミホスメチル、およびホサロンの4農薬は、回収率が10%以下に低下し、キノクラミン(ACN)およびジクロフェンチオン(ECP)は、回収率が40%程度に低下した。これらの農薬については、脱塩素処理を行った水道水を用いた試験と精製水を用いた試験での回収率に有意な差がなかったことから、水道水中に含まれる残留塩素によって添加回収試験中に分解したものと考

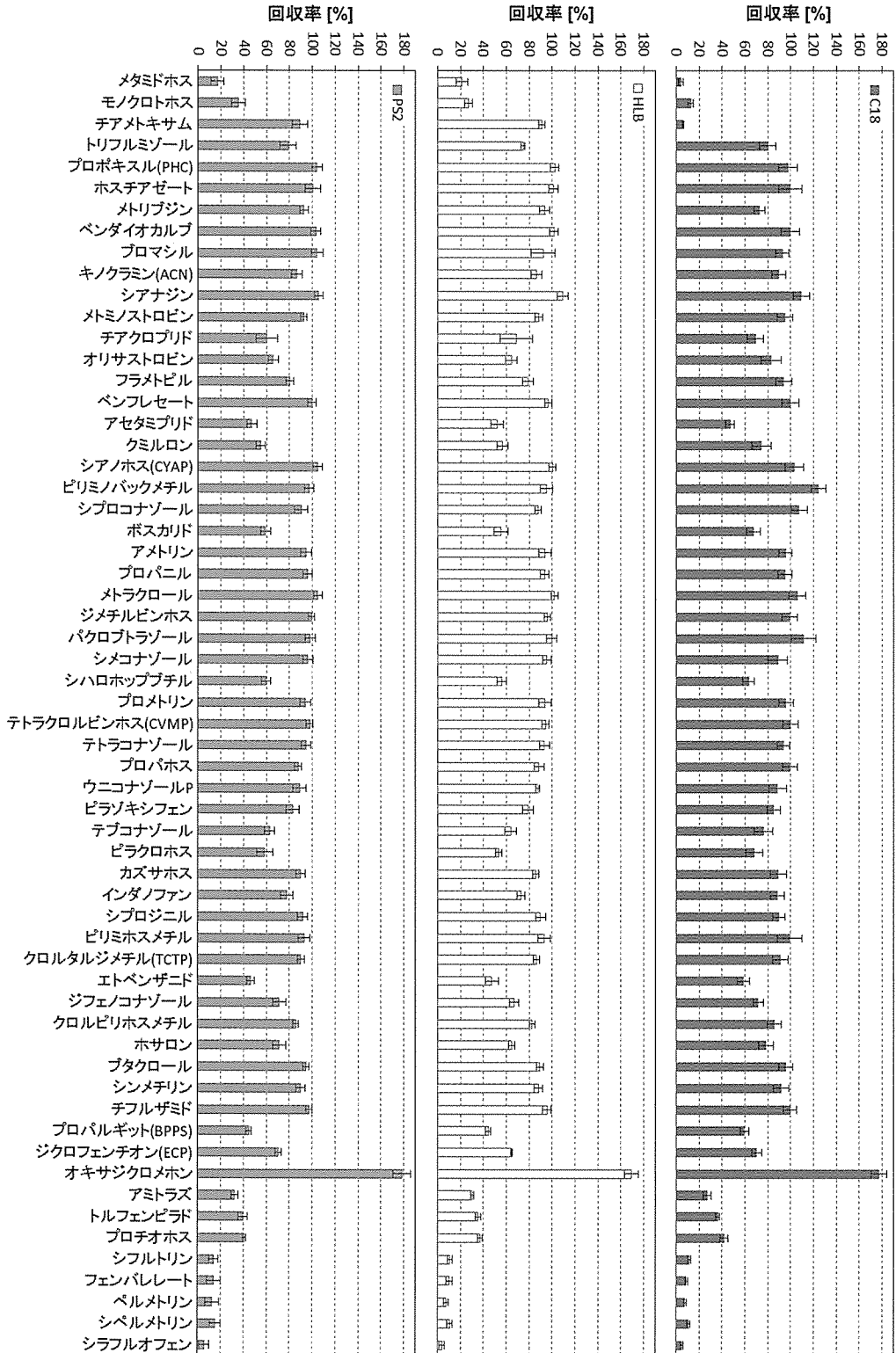


図2 精製水を用いた添加回収試験における各農薬の回収率(平均値±SD)

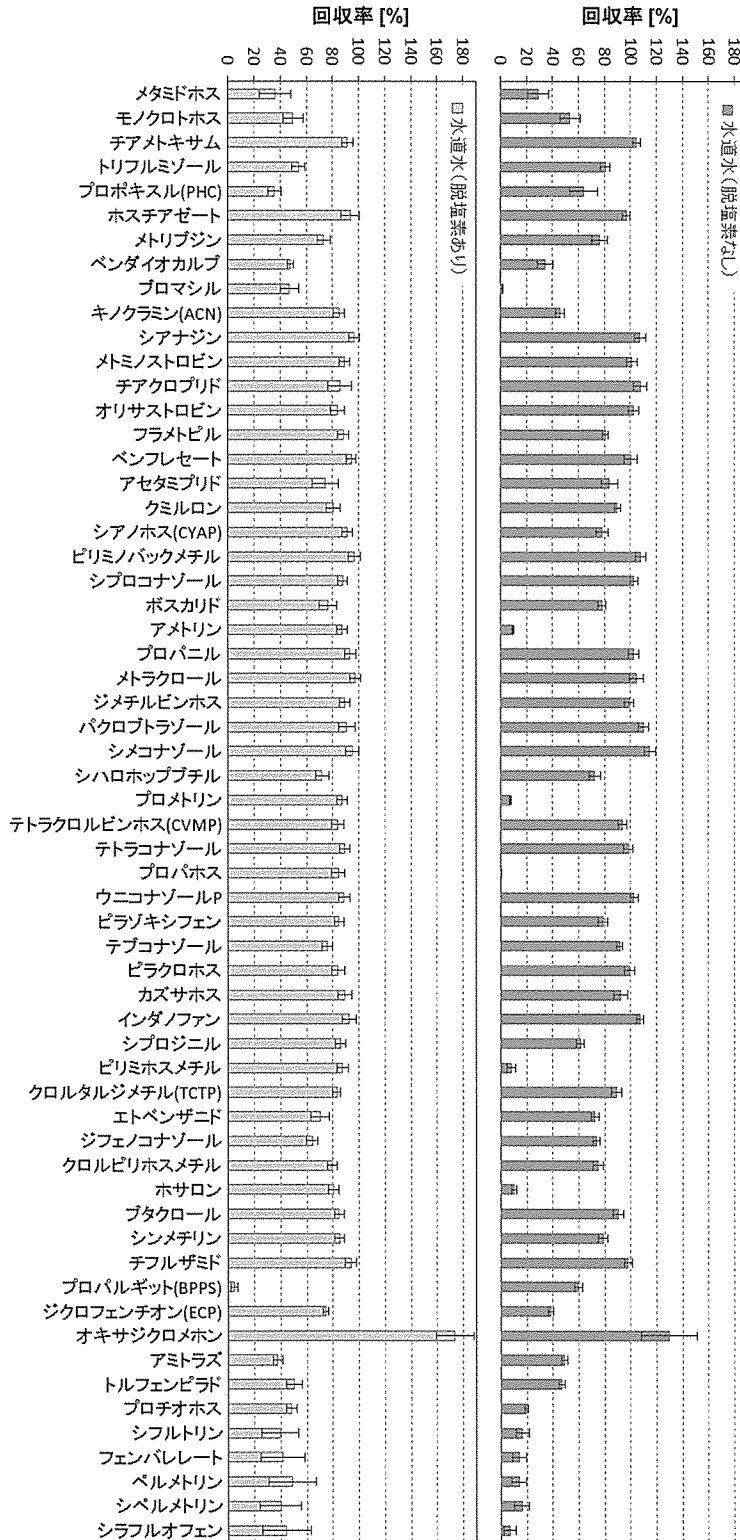


図3 水道水を用いた添加回収試験における各農薬の回収率(平均値±SD)

えられた。

一方、脱塩素処理を行った水道水では、精製水と比較して上記の6農薬の回収率低下は認められなかった。また、精製水を用いた試験において、 $\text{LogP}_{\text{ow}}$ が高く（水溶解度が低く）回収率が20%以下であったシフルトリン、フェンバレレート、ベルメトリン、シベルメトリン、およびシラフルオフェンの5農薬については、回収率の平均値が40%程度に改善した。この理由として、水道水に含まれるマトリックスの影響により、検水中への溶解度が増加し、ガラス器具や配管への吸着が抑えられたためであると考えられる。反対に、プロポキシル(PHC)、ベンダイオカルブ、およびプロマシルの3農薬については、脱塩素処理を行っても水道水の方が精製水よりも回収率が低くなる傾向が見られた。水道水に含まれるマトリックスが影響を及ぼしたものと考えられる。また、プロパルギット(BPPS)については、脱塩素処理を行った水道水のみで回収率が著しく低下する現象が見られた。その原因については明確ではないが、添加したアスコルビン酸が何らかの影響を与えているものと考えられる。

全体として、脱塩素処理を行った水道水においては、分析対象とした60物質のうち、43物質について回収率の平均値が70～120%と良好な結果が得られた。

なお、ブランク水（農薬標準溶液を添加していない水道水）からは、分析対象とした全ての農薬は検出されなかった。

#### 4. ま と め

水道水質管理目標設定項目の候補とされている農薬135物質のうち60物質のGC/MS一斉分析法を検討した。農薬混合標準液を用いた分析結果では、いずれの農薬についても、検量線の直線性および繰り返し分析の再現性は概ね良好であった。また、試料の前処理操作における濃縮倍率を考慮して検水中濃度に換算した各農薬の定量下限値を目標値と比較したところ、目標値を推定可能な59物質全ての定量下限値は各目標値よりも低い濃度となり、そのうち56物質については目標値の1/100よりも低い濃度まで定量可能であった。

さらに、精製水および水道水（脱塩素処理あり/なし）を用いて添加回収試験を行ったところ、 $\text{LogP}_{\text{ow}}$ あるいは水溶解度によって、固相抽出カラムで抽出が可能であるかどうかを判断することが概ね可能であり、60物質のうち43物質については、回収率の平均値が70～120%の範囲の良好な結果を得ることができた。

今回は、分析機器としてGC/MSを用いた水道水中農薬の一斉分析法について検討したが、回収率が良好でなかった農薬については、検水をLC/MS(/MS)に直接導入するなどの他の分析手法の検討を今後行う必要があると考えられる。

なお、本研究において開発したGC/MS一斉分析法は、最終的には水道水質検査法の新しい標準検査法に発展させることを目的としているが、そのためには、複数機関による分析法バリデーションを行い、本法の分析精度を検証する必要がある。今後は、本法の妥当性評価を早急に実施したい。

#### 文 献

- 1) 厚生労働省(2003)水質基準の見直し等について(答申). 厚生科学審議会生活環境部会水質管理専門委員会報告. 平成15年4月28日. <http://www.mhlw.go.jp/shingi/2003/04/s0428-4b.html>
- 2) 厚生労働省(2003)水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正等について. 別添2 農薬類(水質管理目標設定項目15)の対象農薬リスト. 厚生労働省健康局長通知. 平成15年10月10日健発第1010004号(一部改正 平成23年1月28日健発0128第2号). <http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/hourei/suidouhou/tauchi/dl/10.pdf>
- 3) 厚生労働省(2003)検討対象農薬選定の考え方について(案). 第6回厚生科学審議会生活環境水道部会水質管理専門委員会 資料3-6. <http://www.mhlw.go.jp/shingi/2003/02/s0203-3g.html>
- 4) 厚生労働省(2010)今後の農薬類の分類見直しについて. 平成22年度 第2回水質基準逐次改正検討会 資料3. <http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/kentoukai/dl/kijun101201c.pdf>
- 5) 環境省(2006)2-チオキソ-3,5-ジメチルテトラヒドロ-2H-1,3,5-チアジアジン(別名:ダゾメット). 化学物質分析法開発調査報告書(平成18年度). <http://db-out3.nies.go.jp/emdb/pdfs/kurohon/2006/adoc2006-1-387.pdf>
- 6) 厚生労働省(2005)カルボスルファン, カルボフラン, フラチオカルブ及びベンフラカルブ試験法. 食品に残留する農薬, 飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法 第3章 個別試験法(通知試験法). 平成17年1月24日付け食安発第0124001号厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知. <http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/iyaku/syoku-anzen/zanryu3/2-180.html>
- 7) 厚生労働省(2003)今後の検討対象農薬リスト. 第6回厚生科学審議会生活環境水道部会水質管理

- 専門委員会 資料 3-8.  
<http://www.mhlw.go.jp/shingi/2003/02/s0203-3i.html>
- 8) U.S.EPA (2011) Estimation Program Interface (EPI) Suite Version 4.10 (January, 2011)  
<http://www.epa.gov/oppt/exposure/pubs/episuite.htm>
- 9) 厚生労働省 (2005) 食品に残留する農薬, 飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法第 2 章 一斉試験法 (通知試験法) GC/MS による農薬等の一斉試験法 (農産物). 平成 17 年 1 月 24 日付け食安発第 0124001 号厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知.  
<http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/iyaku/syoku-anzen/zanryu3/3-001.html>
- 10) 大和田千香子, 高垣敬司, 新田祐子, 青野 眞, 岡 裕三, 武智拓郎, 井上博雄 (2008) 水道水中農薬の GC/MS による一斉分析法の検討. 愛媛衛環研年報, 11, 15-19.
- 11) 厚生労働省 (2003) 水質管理目標設定項目の検査方法 別添方法 5 固相抽出-ガスクロマトグラフ-質量分析計による一斉分析法. 平成 15 年 10 月 10 日付健水発第 1010001 号 (最終改正平成 19 年 11 月 15 日).  
<http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/dl/kabetten4.pdf>
- 12) 厚生労働省 (2005) オキサジクロメホン及びフェノキサニル試験法. 食品に残留する農薬, 飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法第 3 章 個別試験法 (通知試験法). 平成 17 年 1 月 24 日付け食安発第 0124001 号厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知.  
<http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/iyaku/syoku-anzen/zanryu3/2-037.html>
- 13) 早川修二, 佐来栄治, 山川雅弘 (2005) GC/MS, LC/MS を用いた河川水中農薬の同時分析法の検討. 三重保環研年報, 50, 54-61.
- 14) 陣矢大助, 岩村幸美, 門上希和夫, 楠田哲也 (2011) 固相抽出法と GC-MS 自動同定定量データベース法による水試料中半揮発性化学物質の包括分析法の開発. 環境化学, 21, 35-48.

## Development of a simultaneous analytical method for agricultural chemicals in drinking water using GC/MS

Norihiro KOBAYASHI, Reiji KUBOTA, Maiko TAHARA,  
Kumiko SHIMIZU, Naoki SUGIMOTO and Tetsuji NISHIMURA

(National Institute of Health Sciences,  
1-18-1 Kamiyoga, Setagaya-ku, Tokyo 158-8501, Japan)

### Abstract

We studied the simultaneous analytical method with GC/MS for the 60 agricultural chemicals which are the candidate of "Complimentary Items" in drinking water. In the GC/MS measurement for the mixture of standard solution of agricultural chemicals, the linearity of a calibration curve and the reproducibility of repetitive measurements were satisfactory. The quantification limits of all 59 substances, to which the desired values can be estimated based on the ADI, were lower than the corresponding desired values. Furthermore, quantification limits of 56 substances were lower than 1/100 of the corresponding desired values. In the recovery tests using purified water and tap water (with or without dechlorination), the recovery rates were correlated to the values of  $\text{Log}P_{ow}$  of each agricultural chemical. Satisfactory recovery rates (70 to 120%) were obtained in 43 substances among 60 substances tested. In order to expand the GC/MS simultaneous analysis method developed in present study as an official analytical methods of drinking water, validation test of this method is should be carried out in the future.

**Key Words:** Drinking water, drinking water quality, agricultural chemical, GC/MS, simultaneous analysis