妥当性評価

LC-MS/MSを用いた迅速な野菜類および果実類中の
残留農薬一斉分析法の妥当性評価

(平成24年11月7日受理)

高取 聡* 山本 遥菜 福井直樹 山口聡子 北川陽子 柿本 葉
小阪田正和 起橋雅浩 梶村計志 尾花裕孝Validation Study on a Rapid Multi-Residue Method for Determination of
Pesticide Residues in Vegetables and Fruits by LC-MS/MSSatoshi TAKATORI*, Haruna YAMAMOTO, Naoki FUKUI, Satoko YAMAGUCHI, Yoko KITAGAWA, You KAKIMOTO,
Masakazu OSAKADA, Masahiro OKIHASHI, Keiji KAJIMURA and Hirotaka OBANAOsaka Prefectural Institute of Public Health:
1-3-69 Nakamichi, Higashinari-ku, Osaka 537-0025, Japan;
* Corresponding author

A validation study was conducted on a rapid multiresidue method for determination of pesticide residues in vegetables and fruits by LC-MS/MS. Pesticide residues in the vegetables or fruits were extracted with acetonitrile in a disposable tube using a homogenizer, followed by salting out with anhydrous magnesium sulfate and sodium chloride in the presence of citrate salts for buffering. The extract was purified with a double-layered cartridge column (graphite carbon black/primary secondary amine silica gel; GCB/PSA). For citrus fruits a purification step with a C18 column was added (this column was connected to the GCB/PSA column). After removal of the solvent, the extract was resolved in methanol/water and analyzed by means of LC-MS/MS. The method was validated according to the method validation guideline of the Ministry of Health, Labour and Welfare of Japan; recovery tests were performed on 8 kinds of vegetables and fruits [cabbage, cucumber, Japanese radish, onion, potato, spinach, Amanatsumikan (a citrus fruit) and apple] by fortification of 161 pesticide residues at the concentrations 0.01 and 0.05 µg/g (each concentration of pesticide residue was extracted from 2 samples on 5 separate days). The trueness of the method for 127 pesticides in all 8 commodities was 70–120% with satisfactory repeatability and within-run reproducibility. This method is concluded to be applicable for determination of pesticide residues in vegetables and fruits.

(Received November 7, 2012)

Key words: 妥当性評価試験 method validation study; 残留農薬 pesticide residue; 一斉分析法 multi-residue method; タンデム型質量分析計付高速液体クロマトグラフ LC-MS/MS

緒 言

わが国では食品中に残留する農薬等の分析結果の信頼性を高めるため、その試験法の妥当性を評価するためのガイドライン（食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドライン）*1（以下、ガイドライン）が通知されている。本ガイドラインでは、試験法を適用する農薬と食品の組み合わせごとに真度と併行および室内精度を含む評価が求められる。残留農薬一斉分析法のような、多様な食品において多種類の農薬を一斉分析する試験法では、ガイドラインに則って妥当性を評価するためには多くの作業

量を必要とする。今後も残留基準の改定、試験法の改良あるいは適用する農薬と食品の組み合わせの拡充等により妥当性評価の追加が必要になると見込まれる。これらへの対応が容易に実施できるよう、ガイドラインに求められる性能の確保を図りつつ、その試験法は迅速であることが望ましいと考えられる。

食品衛生法の改定に伴うポジティブリスト制度の導入に

* 連絡先 sts-tkt@iph.pref.osaka.jp
大阪府立公衆衛生研究所: 〒537-0025 大阪市東成区中道
1-3-69

*1 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知「食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドラインの一部改正について」[平成22年12月24日食安発1224第1号] および「食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドラインについて」[平成19年11月15日食安発第1115001号]

より高まった、迅速な農産物中の残留農薬一斉分析法の必要性に応えるため、われわれは、農産物中の残留農薬一斉分析法を開発・運用してきた^{1)~5)}。本法では、Anastassiadesらが開発したQuEChERS法⁶⁾に倣い、使い捨て可能なポリプロピレン (PP) 製造心管中においてアセトニトリルで抽出し、塩化ナトリウムと無水硫酸マグネシウムを添加後、振とうおよび遠心分離による塩析・脱水操作を行うことで迅速化を図っている。QuEChERS法では、さらにアセトニトリル抽出時に高速ホモジナイザーを使用しない振とう抽出法とバッチ精製法を採用することによって、より迅速化が図られている。その一方で、試料からの溶媒抽出効率が低いことおよび試験液の精製不足が懸念され、本法ではこれを回避するためにアセトニトリル抽出時には高速ホモジナイザーを使用し、抽出したアセトニトリル相の精製にはグラファイトカーボン/PSA積層カラムを使用した独自の方法となっている^{1)~3)}。今回、本法についてLC-MS/MSで高感度に測定できる161種類の農薬を8種類の野菜類および果実類に適用し、ガイドラインに則った評価を行ったので報告する。

実験方法

1. 試 薬

LC-MS/MSで高感度に検出できる161種類の農薬を試験対象とした (Table 1)。標準品は、和光純薬工業(株)(大阪)、関東化学(株)(東京)、林純薬工業(株)(大阪)、Riedel-de-Haën (Seelze, Germany) およびDr. Ehrenstorfer GmbH (Augsburg, Germany) の残留農薬分析用標準品もしくはその同等品を用いた。各農薬標準品を1,000 µg/mLになるようにアセトンまたはメタノールで溶解して農薬標準原液とした。農薬混合標準溶液は、各農薬標準原液を混合し、2.5 µg/mLになるようにアセトンで調製した。これをメタノールで適宜希釈して、検量線用標準メタノール溶液 ($2.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^{-1}$ µg/mL) を作成した。アセトニトリル、アセトン、トルエン、ヘキサンおよびメタノールは、和光純薬工業(株)製残留農薬分析用を使用した。塩化ナトリウム (残留農薬分析用)、クエン酸三ナトリウム二水和物 (特級)、クエン酸二ナトリウム セスキ水和物 (一級)、無水硫酸マグネシウム (特級)、酢酸アンモニウム (特級) およびLC/MS用メタノールは、和光純薬工業(株)製を使用した。精製水の作成には、Milli-Qシステム (Millipore, Bedford, MA) を使用した。精製用カラムには、グラファイトカーボン (GCB) /PSA積層カラム (ENVI-CarbII/PSA, 500/500 mg; SUPELCO, Bellefonte, PA) およびオクタデシルシリル化シリカゲル (C18) カラム (ENVI-18, 1,000 mg; SUPELCO) を使用した。

2. 試料調製

キャベツ、きゅうり、だいこんの根、たまねぎ、ばれいしょ、ほうれんそう、あまなつみかんおよびりんごを対象とした。ガイドラインの例示を参考に、野菜類について

は、硫黄化合物を多く含む食品としてキャベツを選定し、デンプンを多く含む食品としてばれいしょを選定し、葉緑素を多く含む食品としてほうれんそうを選定した。果実類については、オレンジおよびりんごがガイドライン中に例示されている。今回、オレンジについては、農薬を含まない試料を確保できなかったため、類似する試料としてあまなつみかんを選定した。ガイドライン中の例示食品以外に、筆者らが分析する機会が多い、きゅうり、だいこんの根およびたまねぎを追加選定した。当該試料は、大阪府内または兵庫県内で入手した。試験部位をフードプロセッサーで均一化し、凍結および融解を繰り返さないよう5試験日分に分割後、 -20°C で凍結保存した。なお、当該試料からは評価の対象とする農薬が検出されないことを確認した。各農薬の濃度が0.01または0.05 µg/gになるように、各試験日に解凍した試料10.0 g当たり、 5.0×10^{-1} または2.5 µg/mLの農薬標準品混合溶液 (アセトン溶液) 0.2 mLを正確に添加および混合した。これを30分間静置して下記の方法で分析した。

3. 器具および機器

50 mL PP製遠心管: NUNC イージーフリップコニカル遠心チューブ (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA)

高速ホモジナイザー: Polytron PT10-35 (KINEMATICA, Luzern, Switzerland)

遠心分離装置: Himac CR20GIII, 日立工機(株)(東京)

LC: NEXERA, (株)島津製作所 (京都)

MS/MS: 4000QTRAP (ABSciex, Framingham, MA)

4. 分析条件

分析カラムには、ACQUITY UPLC HSS T3 (1.8 µm; 2.1×100 mm; Waters, Milford MA) にプレカラムとしてACQUITY UPLC HSS T3 (1.8 µm; 2.1×5 mm; Waters) を接続して使用した。移動相には、(A) 0.5 mM 酢酸アンモニウム水溶液と (B) 0.5 mM 酢酸アンモニウムメタノール溶液を使用した。流速は、200 µL/minとし、カラム温度および注入量は、 50°C および5 µLとした。溶出は、リニアグラジエントとし、条件は以下のとおりである。(B; %): 35→95 (7 min)→95 (9 min)→35 (0.1 min)→35 (10 min)。

MS/MSのイオン化は、エレクトロスプレーモード (ポジティブ) で行い、イオンスプレー電圧は+4,000 Vとし、乾燥ガス温度は 500°C とした。ソフトウェアは、Analyst 1.6を使用し、各農薬のMRM条件については、各農薬の標準溶液を0.5 mM 酢酸アンモニウム-50%メタノール含有水溶液で希釈したものを4000QTRAPにインフュージョンして最適化した。

5. 試験液の調製

既報の方法³⁾に塩析・脱水操作時のpH変動を緩衝するため、クエン酸塩添加操作を追加した⁷⁾。Scheme 1に概

Table 1. MRM transitions, retention times, IQLs and validation results of pesticides

No.	Pesticides	MRM transitions (<i>m/z</i>)	RT (min)	IQLs* ($\times 10^{-3}$ $\mu\text{g/mL}$)	Cabbage			Cucumber			Japanese radish			Onion		
					Trueness		Criteria [#]	Trueness		Criteria [#]	Trueness		Criteria [#]	Trueness		Criteria [#]
					(RSD_1^{**} , RSD_2^{***}), %	0.05 $\mu\text{g/g}$		(RSD_1^{**} , RSD_2^{***}), %	0.05 $\mu\text{g/g}$		(RSD_1^{**} , RSD_2^{***}), %	0.05 $\mu\text{g/g}$		(RSD_1^{**} , RSD_2^{***}), %	0.05 $\mu\text{g/g}$	
					0.01 $\mu\text{g/g}$	0.05 $\mu\text{g/g}$		0.01 $\mu\text{g/g}$	0.05 $\mu\text{g/g}$		0.01 $\mu\text{g/g}$	0.05 $\mu\text{g/g}$		0.01 $\mu\text{g/g}$	0.05 $\mu\text{g/g}$	
1	Acephate	184>143	1.9	0.03	49 (1;15)	51 (2;14)	D	54 (3;11)	57 (1; 4)	B	43 (2;13)	49 (2; 6)	D	39 (3; 6)	45 (3; 8)	D
2	Methamidophos	142>112	1.9	0.03	39 (3;22)	40 (2;19)	D	43 (4; 8)	47 (2; 2)	D	34 (3; 9)	39 (3; 5)	D	33 (4; 5)	39 (5; 8)	D
3	Omethoate	214>183	2.0	0.01	62 (3;17)	63 (2;14)	B	59 (4;10)	63 (4; 8)	B	50 (4;12)	55 (4; 9)	B	44 (4;16)	51 (5;12)	D
4	Nitenpyram	271>126	2.5	0.04	72 (4; 9)	72 (7;11)	A	84 (9;13)	86 (4; 6)	A	91 (5; 7)	90 (3; 6)	A	83 (2; 7)	86 (1; 6)	A
5	Methomyl	163>88	2.7	0.11	91 (3; 5)	88 (2; 4)	A	96 (3; 5)	92 (2; 2)	A	83 (3; 5)	85 (2; 3)	A	89 (2; 3)	91 (2; 3)	A
6	Monocrotophos	224>127	2.8	0.03	93 (3; 4)	90 (2; 2)	A	96 (3; 5)	95 (2; 3)	A	84 (3; 6)	87 (3; 3)	A	91 (2; 3)	92 (1; 3)	A
7	Imidacloprid	256>175	3.3	0.09	81 (4; 4)	77 (2; 2)	A	101 (5; 7)	96 (1; 4)	A	86 (1; 6)	86 (3; 5)	A	98 (5; 5)	96 (2; 5)	A
8	Clothianidin	250>169	3.4	0.09	76 (4; 6)	71 (4; 5)	A	99 (5; 8)	96 (3; 4)	A	85 (4; 7)	87 (4; 5)	A	97 (5; 5)	94 (1; 4)	A
9	Acetamiprid	223>126	3.7	0.05	62 (4; 4)	63 (3; 3)	B	99 (3; 5)	98 (2; 3)	A	53 (2; 5)	55 (3; 3)	B	93 (2; 5)	92 (3; 3)	A
10	Dimethoate	230>125	3.8	0.05	92 (2; 3)	90 (1; 2)	A	98 (4; 5)	95 (4; 4)	A	77 (3; 8)	80 (4; 3)	A	90 (3; 4)	91 (2; 3)	A
11	Mevinphos	225>127	3.8	0.04	91 (2; 4)	90 (3; 3)	A	86 (3; 8)	84 (2; 5)	A	81 (9;10)	81 (5; 8)	A	87 (6; 8)	87 (3; 4)	A
12	Thiacloprid	253>126	4.1	0.02	76 (2; 5)	77 (2; 3)	A	94 (2; 8)	94 (2; 6)	A	71 (3; 4)	76 (4; 7)	A	87 (6; 9)	94 (3; 2)	A
13	Tricyclazole	190>163	4.6	0.05	97 (4; 5)	93 (3; 3)	A	99 (5; 5)	96 (3; 3)	A	69 (4; 8)	70 (2; 3)	B	92 (4; 5)	93 (3; 3)	A
14	Aldicarb	208>116	4.8	0.07	92 (6; 8)	93 (10;11)	A	92 (6;10)	94 (3; 6)	A	92 (11;12)	95 (4;10)	A	85 (11;12)	93 (6; 9)	A
15	Crimidine	172>107	4.9	0.18	91 (10; 8)	88 (4; 5)	A	87 (5;11)	82 (5; 5)	A	82 (12;11)	82 (8;11)	A	88 (6; 8)	89 (2; 5)	A
16	Oxadixyl	279>219	4.9	0.04	95 (3; 3)	93 (3; 3)	A	97 (2; 4)	95 (3; 2)	A	94 (2; 3)	96 (3; 4)	A	96 (3; 3)	94 (3; 3)	A
17	Metolcarb	166>109	5.1	0.05	96 (2; 6)	91 (3; 3)	A	85 (6; 9)	84 (1; 4)	A	88 (6; 8)	87 (2; 6)	A	85 (3; 5)	86 (2; 5)	A
18	Cyanazine	241>214	5.2	0.05	95 (4; 6)	91 (2; 3)	A	97 (4; 4)	96 (2; 3)	A	87 (3; 3)	91 (4; 4)	A	93 (3; 5)	92 (1; 4)	A
19	Phosphamidon	300>174	5.2	0.05	97 (4; 5)	93 (2; 2)	A	98 (2; 8)	95 (2; 3)	A	94 (1; 4)	95 (2; 3)	A	94 (6; 7)	93 (7; 6)	A
20	Pyroquilon	174>132	5.3	0.21	93 (6; 5)	91 (3; 3)	A	97 (4; 4)	93 (3; 4)	A	88 (7; 7)	88 (4; 4)	A	84 (5; 7)	87 (2; 6)	A
21	Carbofuran	222>165	5.5	0.07	102 (1; 3)	97 (3; 3)	A	95 (4; 9)	95 (2; 8)	A	114 (7; 8)	118 (5;11)	A	126 (4; 3)	129 (2; 3)	B
22	Propoxur	210>111	5.5	0.04	99 (2; 3)	96 (3; 4)	A	93 (6;10)	92 (2; 5)	A	93 (5; 7)	93 (4; 6)	A	75 (6;10)	83 (2; 5)	A
23	Aminocarb	209>152	5.6	0.06	96 (3; 3)	93 (2; 5)	A	89 (3; 5)	88 (2; 4)	A	92 (2; 7)	91 (2; 3)	A	81 (4; 4)	84 (2; 5)	A
24	Hexazinone	253>171	5.6	0.03	95 (2; 4)	95 (2; 2)	A	99 (3; 5)	99 (3; 4)	A	94 (3; 4)	99 (2; 3)	A	87 (1; 2)	91 (2; 4)	A
25	Carbaryl	202>145	5.7	0.05	93 (8;10)	91 (3;10)	A	66 (13;21)	76 (8;21)	E	71 (10;24)	80 (3;20)	A	51 (7;26)	68 (5; 9)	B
26	Fomesafen	456>344	5.7	0.21	79 (17;17)	63 (10;12)	B	81 (11;23)	82 (8; 8)	A	83 (16;17)	78 (6; 6)	A	90 (6; 7)	69 (11;12)	B
27	Imazamethabenz-methyl	289>144	5.7	0.09	98 (6; 8)	94 (2; 3)	A	95 (3; 6)	93 (1; 4)	A	95 (4; 4)	95 (3; 4)	A	90 (3; 3)	91 (2; 5)	A
28	Isouron	212>72	5.7	0.08	97 (3; 5)	97 (2; 3)	A	99 (5; 4)	99 (2; 4)	A	97 (3; 4)	100 (3; 4)	A	89 (6; 6)	94 (2; 5)	A
29	Monolinuron	215>126	5.9	0.04	99 (5; 9)	95 (4; 4)	A	103 (7; 7)	97 (3; 3)	A	97 (7; 8)	98 (2; 5)	A	88 (4; 5)	91 (3; 6)	A
30	Ethiofencarb	226>107	6.0	0.09	92 (5;10)	94 (2; 6)	A	58 (26;34)	66 (8;14)	E	90 (4; 7)	94 (3; 6)	A	85 (4; 5)	85 (3; 3)	A
31	Fluometuron	233>72	6.0	0.45	109 (6;10)	98 (4; 4)	A	120 (2;16)	102 (2; 7)	A	115 (6;17)	99 (3; 3)	A	100 (3;14)	95 (3; 3)	A
32	XMC	180>123	6.0	0.05	97 (8;10)	93 (4; 5)	A	93 (7;13)	88 (3; 7)	A	89 (8; 8)	92 (4; 7)	A	78 (5; 6)	88 (5; 6)	A
33	Fosfiazate	284>104	6.1	0.07	98 (4; 5)	93 (3; 3)	A	98 (6; 7)	98 (3; 3)	A	91 (8;10)	96 (7; 6)	A	88 (2; 6)	94 (4; 4)	A
34	Flutriafof	302>70	6.2	0.06	91 (4; 3)	90 (1; 2)	A	96 (3; 7)	96 (3; 4)	A	89 (2; 6)	93 (2; 4)	A	82 (4; 5)	87 (5; 5)	A
35	Fenulfosfion	309>281	6.3	0.08	98 (3; 5)	98 (4; 5)	A	98 (7; 8)	99 (3; 4)	A	94 (3; 4)	99 (4; 4)	A	84 (8; 6)	88 (2; 3)	A
36	Furametpyr	334>157	6.3	0.50	97 (4; 4)	97 (2; 3)	A	98 (5; 7)	101 (3; 3)	A	92 (5; 6)	101 (3; 5)	A	81 (7; 7)	89 (2; 4)	A
37	Isoprocarb	194>95	6.3	0.08	100 (4; 4)	95 (2; 4)	A	97 (6; 6)	92 (7; 6)	A	97 (4; 5)	92 (4; 6)	A	89 (7; 6)	91 (2; 5)	A
38	Methabenzthiazuron	222>165	6.3	0.05	99 (4; 7)	95 (2; 4)	A	99 (6; 6)	97 (2; 2)	A	98 (1; 3)	98 (4; 5)	A	91 (4; 4)	92 (2; 4)	A
39	Pirimicarb	239>72	6.3	0.04	100 (4; 4)	95 (3; 4)	A	97 (4; 6)	92 (3; 3)	A	97 (6; 8)	96 (2; 2)	A	94 (4; 4)	92 (2; 4)	A
40	Atrazine	216>174	6.4	0.08	96 (3; 6)	95 (3; 3)	A	94 (7; 7)	97 (3; 3)	A	95 (6; 6)	99 (4; 4)	A	88 (5; 8)	89 (4; 6)	A

Table 1. Continued

No.	Pesticides	MRM transitions (<i>m/z</i>)	RT (min)	IQLs* ($\times 10^{-3}$ $\mu\text{g/mL}$)	Cabbage			Cucumber			Japanese radish			Onion		
					Trueness		Criteria [#]	Trueness		Criteria [#]	Trueness		Criteria [#]	Trueness		Criteria [#]
					(RSD ₁ **, RSD ₂ ***), %	0.05 $\mu\text{g/g}$		(RSD ₁ **, RSD ₂ ***), %	0.05 $\mu\text{g/g}$		(RSD ₁ **, RSD ₂ ***), %	0.05 $\mu\text{g/g}$		(RSD ₁ **, RSD ₂ ***), %	0.05 $\mu\text{g/g}$	
41	Diuron	233 > 72	6.4	0.19	98 (7; 10)	100 (3; 5)	A	102 (6; 8)	102 (2; 5)	A	100 (6; 8)	99 (4; 5)	A	77 (7; 13)	88 (4; 5)	A
42	Azazoxazole	300 > 159	6.5	0.06	94 (5; 5)	92 (2; 2)	A	96 (3; 9)	95 (2; 3)	A	92 (4; 7)	93 (4; 4)	A	81 (5; 7)	88 (2; 5)	A
43	Metaxyl	280 > 220	6.5	0.10	97 (5; 3)	94 (2; 4)	A	97 (5; 4)	97 (3; 4)	A	93 (4; 6)	97 (2; 4)	A	89 (3; 5)	90 (2; 4)	A
44	Triflorine	435 > 390	6.5	0.20	97 (8; 10)	91 (2; 4)	A	95 (7; 15)	92 (6; 7)	A	96 (8; 11)	92 (5; 6)	A	91 (12; 10)	88 (4; 8)	A
45	Diphenamid	240 > 134	6.6	0.06	100 (3; 3)	98 (2; 4)	A	98 (4; 8)	98 (4; 5)	A	97 (5; 5)	98 (2; 5)	A	92 (6; 4)	93 (3; 3)	A
46	Ethychlozate	239 > 165	6.6	0.14	72 (13; 12)	83 (5; 9)	A	85 (10; 8)	92 (4; 7)	A	89 (3; 13)	92 (4; 6)	A	88 (6; 6)	89 (3; 3)	A
47	Methacifos	241 > 209	6.6	0.48	90 (8; 7)	81 (6; 9)	A	64 (18; 31)	68 (7; 14)	E	70 (28; 36)	66 (17; 27)	E	87 (8; 12)	81 (8; 7)	A
48	Fluridone	330 > 310	6.7	0.06	98 (3; 4)	95 (2; 2)	A	98 (4; 5)	95 (3; 3)	A	98 (4; 4)	95 (5; 5)	A	93 (4; 4)	94 (2; 4)	A
49	Azoxystrobin	404 > 372	6.8	0.03	96 (3; 5)	94 (2; 3)	A	97 (4; 6)	96 (3; 3)	A	94 (4; 4)	97 (1; 3)	A	94 (4; 3)	93 (3; 4)	A
50	Benoxacor	260 > 134	6.8	0.10	96 (11; 15)	92 (4; 3)	A	94 (7; 9)	94 (5; 5)	A	85 (8; 10)	92 (6; 7)	A	90 (12; 10)	89 (6; 6)	A
51	Clomazone	240 > 125	6.8	0.06	97 (4; 5)	93 (2; 4)	A	98 (4; 6)	94 (2; 4)	A	94 (5; 7)	95 (3; 4)	A	92 (4; 6)	91 (3; 3)	A
52	Diethofencarb	268 > 226	6.9	0.05	96 (3; 3)	94 (4; 4)	A	94 (6; 7)	93 (4; 5)	A	88 (4; 7)	94 (3; 6)	A	89 (2; 5)	91 (3; 3)	A
53	Ethiprole	397 > 351	6.9	0.05	89 (3; 6)	91 (4; 5)	A	92 (10; 9)	94 (2; 3)	A	91 (5; 7)	95 (3; 5)	A	87 (7; 7)	92 (3; 5)	A
54	Ethofumesate	287 > 121	6.9	0.11	95 (7; 8)	94 (5; 5)	A	96 (8; 9)	94 (4; 4)	A	93 (5; 4)	96 (5; 4)	A	93 (10; 11)	91 (3; 7)	A
55	Fenobucarb	225 > 95	6.9	0.18	84 (15; 12)	95 (10; 11)	A	91 (5; 9)	93 (9; 8)	A	93 (7; 8)	95 (6; 6)	A	86 (14; 13)	86 (6; 9)	A
56	Inabufenide	339 > 80	6.9	0.15	81 (9; 7)	84 (3; 6)	A	80 (10; 14)	84 (5; 7)	A	78 (6; 14)	86 (5; 7)	A	74 (7; 9)	80 (5; 4)	A
57	Quinodamine	208 > 77	6.9	0.27	90 (12; 21)	92 (6; 5)	A	92 (9; 9)	94 (4; 6)	A	92 (11; 13)	93 (6; 7)	A	85 (11; 9)	88 (8; 7)	A
58	Fenamidone	312 > 92	7.0	0.03	94 (3; 3)	92 (3; 3)	A	87 (4; 12)	87 (4; 3)	A	96 (3; 5)	93 (4; 4)	A	93 (4; 3)	93 (3; 6)	A
59	Ametryn	228 > 68	7.1	0.12	99 (5; 5)	96 (4; 3)	A	99 (5; 6)	96 (2; 4)	A	100 (5; 7)	96 (2; 2)	A	94 (5; 6)	95 (2; 3)	A
60	Boscalid	343 > 307	7.1	0.16	86 (6; 10)	92 (2; 4)	A	102 (3; 5)	100 (3; 4)	A	92 (5; 7)	101 (3; 4)	A	92 (8; 8)	95 (2; 6)	A
61	Dimethomorph	388 > 301	7.1	0.03	93 (3; 6)	94 (1; 3)	A	95 (5; 7)	95 (4; 4)	A	94 (3; 4)	93 (4; 5)	A	95 (4; 4)	90 (5; 5)	A
62	Isoprotholane	291 > 231	7.2	0.07	93 (3; 6)	94 (1; 3)	A	99 (2; 5)	97 (3; 2)	A	96 (5; 5)	97 (4; 4)	A	92 (4; 5)	95 (3; 3)	A
63	Myclobutanil	289 > 70	7.2	0.14	89 (7; 6)	92 (4; 5)	A	100 (6; 5)	99 (5; 5)	A	95 (5; 10)	99 (4; 5)	A	86 (4; 4)	92 (2; 5)	A
64	Paclotubrazol	294 > 70	7.2	0.04	89 (2; 2)	88 (2; 3)	A	100 (5; 5)	99 (3; 3)	A	100 (5; 7)	99 (3; 3)	A	91 (5; 11)	94 (4; 5)	A
65	Benthiavalicarb-isopropyl	382 > 180	7.3	0.08	96 (5; 6)	94 (2; 3)	A	98 (7; 6)	97 (3; 4)	A	97 (3; 4)	98 (5; 5)	A	93 (6; 5)	98 (3; 6)	A
66	Daimuron	269 > 151	7.3	0.10	96 (6; 5)	96 (3; 4)	A	96 (4; 7)	98 (4; 4)	A	96 (3; 5)	100 (4; 5)	A	92 (6; 6)	96 (2; 3)	A
67	Flamprop-methyl	336 > 105	7.3	0.07	91 (6; 5)	97 (1; 2)	A	98 (6; 5)	99 (3; 3)	A	91 (6; 8)	100 (2; 4)	A	85 (7; 7)	94 (2; 2)	A
68	Propyzamide	256 > 173	7.3	0.10	93 (10; 8)	98 (5; 6)	A	102 (9; 19)	99 (6; 6)	A	98 (11; 15)	101 (4; 5)	A	93 (7; 8)	92 (5; 6)	A
69	Triadimefon	294 > 197	7.3	0.06	93 (3; 4)	95 (2; 2)	A	99 (8; 11)	98 (4; 5)	A	92 (6; 8)	99 (3; 4)	A	91 (7; 7)	96 (3; 5)	A
70	Cumyluron	303 > 185	7.4	0.05	95 (2; 4)	96 (2; 2)	A	100 (4; 7)	100 (3; 3)	A	95 (5; 6)	100 (4; 3)	A	90 (4; 7)	95 (3; 4)	A
71	Mefenacet	299 > 148	7.4	0.02	94 (5; 4)	95 (1; 2)	A	99 (2; 6)	95 (3; 4)	A	96 (3; 5)	96 (3; 4)	A	92 (4; 3)	96 (1; 3)	A
72	Oryzalin	347 > 305	7.4	0.20	88 (16; 18)	87 (10; 11)	A	84 (18; 25)	87 (9; 9)	A	106 (23; 17)	94 (7; 6)	A	85 (17; 18)	88 (8; 7)	A
73	Tetraconazole	372 > 159	7.4	0.06	92 (6; 5)	92 (3; 4)	A	89 (7; 10)	95 (5; 5)	A	91 (7; 9)	98 (6; 8)	A	95 (9; 12)	89 (5; 5)	A
74	Triadimenol	296 > 70	7.4	0.03	95 (7; 7)	92 (3; 5)	A	93 (5; 7)	96 (1; 1)	A	93 (7; 7)	99 (2; 3)	A	90 (7; 7)	92 (4; 4)	A
75	Flufenacet	364 > 194	7.5	0.02	94 (5; 5)	96 (4; 4)	A	97 (1; 5)	99 (3; 2)	A	93 (5; 4)	96 (4; 4)	A	89 (5; 7)	95 (2; 3)	A
76	Iprovalicarb	321 > 119	7.5	0.05	97 (4; 5)	96 (2; 3)	A	100 (3; 3)	99 (2; 4)	A	96 (3; 3)	101 (3; 3)	A	90 (5; 4)	96 (3; 3)	A
77	Mepanipyrim	224 > 106	7.5	0.13	96 (1; 7)	94 (2; 3)	A	96 (10; 13)	97 (3; 5)	A	94 (7; 11)	100 (4; 6)	A	92 (6; 5)	91 (3; 3)	A
78	Simeconazole	294 > 70	7.5	0.04	91 (5; 6)	96 (4; 3)	A	97 (6; 10)	98 (5; 5)	A	96 (6; 8)	101 (3; 5)	A	87 (7; 8)	90 (3; 4)	A
79	Cyazofamid	325 > 261	7.6	0.39	98 (16; 16)	101 (3; 11)	A	86 (13; 24)	98 (7; 15)	A	85 (14; 17)	100 (7; 12)	A	79 (11; 20)	101 (7; 10)	A
80	Diflufenuron	311 > 158	7.6	0.07	94 (5; 9)	91 (3; 4)	A	93 (4; 5)	93 (5; 5)	A	89 (4; 5)	96 (7; 6)	A	92 (6; 5)	95 (3; 6)	A

Table 1. Continued

No.	Pesticides	MRM transitions (<i>m/z</i>)	RT (min)	IQL _s * ($\times 10^{-3}$ $\mu\text{g/mL}$)	Cabbage			Cucumber			Japanese radish			Onion		
					Trueness		Criteria [#]	Trueness		Criteria [#]	Trueness		Criteria [#]	Trueness		Criteria [#]
					(RSD ₁ *, RSD ₂ ***), %	0.01 $\mu\text{g/g}$		(RSD ₁ *, RSD ₂ ***), %	0.01 $\mu\text{g/g}$		(RSD ₁ *, RSD ₂ ***), %	0.01 $\mu\text{g/g}$		(RSD ₁ *, RSD ₂ ***), %	0.01 $\mu\text{g/g}$	
81	Epoxiconazole	330 > 121	7.6	0.20	95 (4; 8)	92 (3; 4)	A	96 (2; 6)	97 (4; 4)	A	91 (3; 7)	95 (5; 7)	A	87 (5; 8)	94 (2; 5)	A
82	Fenbuconazole	337 > 125	7.6	0.06	92 (6; 7)	95 (6; 4)	A	94 (7; 8)	94 (5; 4)	A	91 (8; 10)	97 (3; 6)	A	89 (7; 7)	94 (4; 6)	A
83	Thienylchlor	324 > 127	7.6	0.07	96 (6; 4)	94 (2; 5)	A	96 (6; 9)	96 (3; 3)	A	83 (5; 5)	89 (2; 6)	A	89 (3; 5)	94 (3; 5)	A
84	Triticonazole	318 > 70	7.6	0.08	91 (3; 8)	92 (3; 4)	A	95 (4; 6)	99 (3; 4)	A	92 (7; 10)	98 (4; 5)	A	90 (8; 9)	97 (3; 5)	A
85	Bensulide	415 > 158	7.7	0.13	87 (11; 16)	102 (11; 13)	A	85 (13; 16)	94 (10; 8)	A	77 (13; 15)	93 (5; 8)	A	91 (12; 14)	101 (5; 10)	A
86	Bromobutide	312 > 194	7.7	0.04	96 (3; 4)	97 (1; 4)	A	100 (6; 7)	97 (4; 4)	A	97 (9; 7)	100 (5; 6)	A	93 (5; 8)	96 (3; 3)	A
87	Diclocymet	313 > 173	7.7	0.12	95 (2; 7)	98 (2; 4)	A	98 (6; 6)	98 (4; 5)	A	96 (7; 7)	99 (2; 6)	A	90 (6; 6)	98 (3; 5)	A
88	Fenamiphos	304 > 217	7.7	0.03	95 (4; 5)	94 (2; 3)	A	88 (5; 9)	92 (3; 5)	A	95 (4; 5)	99 (3; 5)	A	89 (4; 5)	96 (2; 5)	A
89	Fenoxycarb	302 > 88	7.7	0.06	93 (5; 8)	95 (2; 3)	A	93 (2; 6)	96 (4; 4)	A	91 (5; 9)	98 (1; 4)	A	89 (3; 4)	95 (2; 2)	A
90	Flusilazole	316 > 247	7.7	0.06	97 (5; 8)	94 (3; 3)	A	95 (6; 10)	92 (4; 6)	A	88 (9; 13)	96 (5; 6)	A	84 (6; 5)	88 (4; 5)	A
91	Indanofan	341 > 175	7.7	0.13	92 (10; 10)	97 (6; 6)	A	94 (12; 12)	100 (4; 4)	A	93 (13; 15)	97 (4; 4)	A	93 (11; 16)	98 (4; 6)	A
92	Naproxanilide	292 > 171	7.7	0.02	93 (5; 6)	95 (3; 3)	A	96 (6; 7)	98 (2; 3)	A	96 (4; 8)	99 (4; 5)	A	87 (5; 7)	95 (4; 3)	A
93	Napropamide	272 > 129	7.7	0.12	99 (6; 8)	95 (2; 4)	A	95 (3; 6)	95 (3; 4)	A	95 (4; 7)	97 (4; 4)	A	90 (6; 7)	94 (2; 3)	A
94	Acetochlor	270 > 148	7.8	0.16	87 (10; 15)	96 (7; 7)	A	102 (21; 16)	92 (7; 7)	A	73 (17; 20)	80 (8; 6)	A	91 (23; 26)	95 (8; 10)	A
95	Alachlor	270 > 238	7.8	0.11	97 (8; 9)	96 (5; 6)	A	100 (11; 8)	95 (2; 4)	A	74 (12; 10)	84 (5; 7)	A	84 (9; 9)	92 (4; 7)	A
96	Bupirimate	317 > 166	7.8	0.09	93 (2; 7)	95 (3; 3)	A	92 (9; 9)	93 (4; 4)	A	90 (7; 9)	98 (5; 8)	A	84 (5; 6)	88 (2; 6)	A
97	Fenothiocarb	254 > 72	7.8	0.07	95 (3; 4)	95 (4; 4)	A	94 (4; 7)	95 (5; 4)	A	92 (3; 7)	98 (3; 4)	A	86 (2; 5)	92 (3; 4)	A
98	Tebufenozide	353 > 297	7.8	0.04	98 (5; 9)	93 (7; 8)	A	92 (10; 13)	97 (7; 8)	A	88 (9; 9)	97 (4; 9)	A	89 (12; 15)	94 (8; 8)	A
99	Diclobutrazol	328 > 70	7.9	0.06	97 (3; 6)	96 (3; 4)	A	99 (5; 8)	95 (3; 3)	A	89 (7; 10)	98 (4; 6)	A	82 (9; 7)	89 (2; 3)	A
100	Sulfotep	323 > 115	7.9	0.05	91 (2; 4)	92 (2; 4)	A	87 (3; 6)	93 (4; 3)	A	84 (8; 8)	87 (4; 5)	A	91 (4; 5)	92 (2; 5)	A
101	Anilofos	368 > 125	8.0	0.05	94 (4; 6)	94 (4; 4)	A	93 (2; 7)	93 (4; 3)	A	93 (4; 8)	95 (3; 5)	A	86 (8; 8)	92 (2; 3)	A
102	Dimethametryn	256 > 186	8.0	0.06	96 (2; 4)	97 (3; 3)	A	96 (4; 6)	96 (2; 2)	A	95 (3; 5)	99 (3; 3)	A	88 (4; 3)	94 (2; 3)	A
103	Fentrazamide	367 > 154	8.0	0.25	87 (15; 22)	99 (12; 17)	A	102 (32; 32)	93 (10; 24)	E	98 (14; 15)	100 (19; 23)	E	91 (27; 33)	95 (13; 16)	E
104	Oxpoconazole	362 > 69	8.0	0.20	103 (35; 42)	99 (19; 24)	E	99 (13; 17)	101 (9; 18)	A	91 (18; 20)	105 (10; 14)	A	95 (19; 27)	91 (11; 18)	A
105	Penconazole	284 > 159	8.0	0.05	89 (4; 11)	95 (2; 3)	A	95 (5; 13)	97 (2; 5)	A	93 (6; 7)	98 (4; 3)	A	87 (8; 8)	92 (4; 6)	A
106	Tebuconazole	308 > 70	8.0	0.07	92 (9; 10)	95 (4; 4)	A	97 (5; 8)	100 (4; 3)	A	92 (7; 11)	99 (4; 4)	A	95 (6; 10)	97 (3; 8)	A
107	Thiazopyr	397 > 377	8.0	0.13	92 (4; 6)	95 (3; 3)	A	94 (6; 5)	96 (4; 4)	A	94 (3; 8)	95 (5; 6)	A	76 (11; 12)	92 (3; 5)	A
108	Carpromamid	336 > 139	8.1	0.10	94 (9; 8)	97 (4; 4)	A	96 (5; 12)	100 (3; 4)	A	93 (4; 12)	101 (4; 6)	A	89 (7; 6)	93 (2; 4)	A
109	Chlorfenvinphos	361 > 155	8.1	0.13	93 (3; 5)	94 (3; 3)	A	95 (8; 9)	96 (4; 4)	A	89 (6; 10)	97 (5; 5)	A	88 (5; 8)	90 (2; 4)	A
110	Etofenzanid	340 > 179	8.1	0.07	84 (3; 13)	84 (2; 6)	A	80 (12; 14)	84 (4; 7)	A	71 (10; 17)	77 (4; 6)	A	79 (11; 10)	83 (6; 6)	A
111	Hexaconazole	314 > 70	8.1	0.12	92 (3; 5)	93 (2; 3)	A	94 (7; 7)	95 (4; 4)	A	92 (8; 7)	97 (3; 3)	A	87 (5; 8)	92 (3; 5)	A
112	Pyraclostrobin	388 > 194	8.1	0.04	91 (5; 6)	92 (3; 4)	A	93 (7; 6)	91 (3; 2)	A	90 (3; 4)	92 (1; 3)	A	90 (6; 6)	90 (2; 3)	A
113	Triflurumon	359 > 156	8.1	0.06	90 (9; 10)	91 (1; 2)	A	89 (5; 8)	90 (6; 5)	A	85 (7; 11)	92 (3; 4)	A	81 (5; 10)	88 (5; 6)	A
114	Benalaxyl	326 > 148	8.2	0.05	93 (4; 4)	95 (3; 3)	A	97 (6; 6)	93 (3; 3)	A	96 (2; 5)	96 (3; 5)	A	90 (6; 7)	95 (4; 6)	A
115	Bifentanol	338 > 269	8.2	0.06	91 (3; 8)	91 (5; 5)	A	94 (7; 14)	98 (4; 11)	A	98 (12; 13)	95 (4; 6)	A	87 (10; 12)	96 (5; 5)	A
116	Cyflufenamid	413 > 295	8.2	0.06	90 (4; 6)	92 (3; 3)	A	91 (8; 7)	92 (2; 3)	A	85 (5; 5)	93 (3; 4)	A	85 (5; 6)	89 (4; 6)	A
117	Isoxathion	314 > 105	8.2	0.09	91 (6; 6)	93 (5; 4)	A	90 (4; 8)	93 (4; 3)	A	87 (8; 7)	93 (2; 3)	A	86 (5; 6)	91 (3; 5)	A
118	Pyraclofos	361 > 138	8.2	0.04	94 (9; 9)	91 (7; 6)	A	88 (10; 10)	87 (4; 7)	A	88 (10; 15)	93 (4; 7)	A	82 (8; 11)	82 (3; 7)	A
119	Indoxacarb	528 > 203	8.3	0.16	68 (10; 23)	87 (7; 10)	B	64 (11; 20)	83 (5; 12)	B	60 (18; 31)	72 (7; 20)	E	65 (9; 13)	83 (10; 14)	E
120	Prochloraz	376 > 308	8.3	0.03	93 (4; 4)	88 (3; 2)	A	93 (4; 8)	88 (4; 3)	A	94 (3; 6)	93 (3; 4)	A	86 (5; 7)	88 (3; 4)	A

Table 1. Continued

No.	Pesticides	MRM transitions (<i>m/z</i>)	RT (min)	IQLs* ($\times 10^{-3}$ $\mu\text{g/mL}$)	Cabbage			Cucumber			Japanese radish			Onion		
					Trueness		Criteria [#]	Trueness		Criteria [#]	Trueness		Criteria [#]	Trueness		Criteria [#]
					(RSD ₁ **, RSD ₂ ***, %)	0.05 $\mu\text{g/g}$		(RSD ₁ **, RSD ₂ ***, %)	0.01 $\mu\text{g/g}$		(RSD ₁ **, RSD ₂ ***, %)	0.05 $\mu\text{g/g}$		(RSD ₁ **, RSD ₂ ***, %)	0.01 $\mu\text{g/g}$	
121	Difenoconazole	406>251	8.4	0.05	88 (6; 6)	89 (2; 4)	A	92 (3; 6)	93 (4; 4)	A	92 (6; 5)	93 (1; 4)	A	85 (4; 4)	89 (3; 5)	A
122	Diffenican	395>266	8.4	0.05	86 (7; 7)	85 (4; 5)	A	86 (9; 8)	86 (5; 5)	A	84 (5; 9)	88 (2; 8)	A	81 (8; 7)	84 (2; 4)	A
123	Diniconazole	326>70	8.4	0.09	88 (5; 6)	90 (3; 4)	A	90 (9; 8)	95 (3; 3)	A	94 (3; 7)	98 (4; 5)	A	83 (3; 9)	88 (5; 7)	A
124	Hexaflumuron	461>158	8.4	0.14	70 (16;20)	85 (9;11)	A	80 (7;15)	93 (5; 7)	A	71 (17;29)	77 (10;14)	A	75 (20;30)	84 (11;18)	A
125	Pencycuron	329>125	8.4	0.09	90 (3; 6)	91 (2; 3)	A	89 (5; 7)	94 (4; 3)	A	88 (4; 7)	93 (3; 4)	A	87 (5; 4)	91 (3; 5)	A
126	Thiobencarb	258>125	8.4	0.05	93 (5; 7)	91 (1; 2)	A	92 (3; 7)	90 (3; 4)	A	87 (7; 7)	91 (3; 3)	A	89 (5; 7)	90 (3; 5)	A
127	Cyhalofop-butyl	375>256	8.5	0.11	72 (17;22)	74 (9;14)	A	80 (16;19)	84 (7; 9)	A	77 (15;24)	85 (8;10)	A	94 (13;19)	89 (8; 7)	A
128	Terbutacarb	278>222	8.5	0.06	93 (5; 8)	97 (3; 8)	A	93 (5; 8)	95 (7; 7)	A	92 (3; 7)	95 (4; 7)	A	90 (11;11)	89 (6; 8)	A
129	Trifloxystrobin	409>186	8.5	0.03	86 (5; 6)	88 (2; 5)	A	79 (4; 8)	86 (1; 5)	A	78 (5; 9)	86 (2; 8)	A	74 (5; 4)	84 (3; 5)	A
130	Cadusafos	271>159	8.6	0.08	91 (2; 6)	91 (3; 3)	A	95 (7;11)	88 (3; 3)	A	86 (4;12)	89 (3; 6)	A	88 (6; 5)	90 (3; 6)	A
131	Cycloate	216>83	8.6	0.18	83 (13;11)	76 (6; 6)	A	76 (11;15)	72 (5; 7)	A	72 (20;26)	68 (15;22)	E	81 (8;12)	80 (6; 6)	A
132	Triflumizole	346>278	8.6	0.05	81 (8;14)	83 (5; 7)	A	64 (4;23)	69 (5;13)	B	70 (6;20)	77 (4;15)	A	65 (3;10)	75 (3; 7)	B
133	Benzofenap	431>105	8.7	0.10	89 (7; 7)	89 (4; 3)	A	91 (4; 5)	90 (4; 4)	A	83 (2; 3)	88 (2; 3)	A	75 (9;15)	86 (2; 6)	A
134	Di-allate	270>86	8.7	0.19	90 (11;12)	83 (5; 7)	A	86 (9;11)	80 (6; 8)	A	83 (8;10)	78 (11;14)	A	86 (10;10)	83 (6; 5)	A
135	Dimepiperate	264>146	8.7	0.04	87 (8; 8)	97 (6;11)	A	95 (7;13)	90 (4; 7)	A	90 (12;11)	94 (4; 7)	A	90 (8;19)	87 (7; 7)	A
136	Fenoxaprop- <i>p</i> -ethyl	362>288	8.7	0.03	79 (9; 7)	84 (3; 4)	A	81 (3;10)	84 (4; 6)	A	82 (6;12)	85 (4; 7)	A	79 (6; 8)	84 (3; 5)	A
137	Furathiocarb	383>195	8.8	0.03	86 (7; 9)	84 (3; 5)	A	88 (6; 6)	86 (2; 4)	A	46 (29;30)	47 (20;25)	E	0 (—; —)	0 (—; —)	E
138	Oxazidomefone	376>190	8.8	0.04	90 (5; 6)	90 (3; 3)	A	90 (4; 5)	91 (4; 4)	A	88 (2; 5)	91 (2; 4)	A	89 (3; 3)	91 (3; 5)	A
139	Picolinafen	377>145	8.8	0.12	75 (17;20)	89 (7; 6)	A	84 (8; 8)	92 (5; 8)	A	67 (9; 9)	79 (3; 8)	B	78 (10;11)	92 (6;15)	A
140	Pretilachlor	312>252	8.8	0.10	91 (3; 3)	90 (2; 3)	A	94 (1; 4)	93 (3; 3)	A	80 (7; 8)	84 (4; 5)	A	88 (4; 4)	90 (1; 3)	A
141	Quizalofop-ethyl	373>299	8.8	0.02	85 (6; 7)	87 (1; 4)	A	83 (4;13)	86 (2; 6)	A	82 (6;10)	88 (3; 6)	A	78 (4; 4)	85 (3; 4)	A
142	Imibenconazole	411>125	8.9	0.09	81 (6; 9)	84 (4; 6)	A	80 (6;16)	85 (4; 4)	A	81 (8;13)	84 (4; 6)	A	82 (9; 7)	86 (4; 8)	A
143	Lufenuron	511>158	8.9	0.15	107 (15;25)	116 (9;12)	A	143 (12;15)	144 (13;12)	C	104 (20;29)	105 (8;21)	E	103 (16;27)	118 (6;18)	A
144	Tebufenpyrad	334>117	8.9	0.10	87 (3; 7)	87 (4; 4)	A	87 (5; 9)	88 (4; 6)	A	85 (3; 7)	87 (3; 7)	A	88 (7; 7)	91 (5; 7)	A
145	Teflubenzuron	381>141	8.9	0.14	88 (11;18)	86 (5; 6)	A	86 (13;20)	90 (5; 5)	A	86 (15;20)	93 (4; 9)	A	81 (10;12)	87 (5; 7)	A
146	Allethrin	303>135	9.0	0.09	85 (11;12)	84 (4;10)	A	82 (6; 8)	90 (5; 6)	A	77 (4;11)	86 (4; 3)	A	85 (8; 7)	90 (6; 9)	A
147	Buprofezin	306>201	9.0	0.05	86 (3; 6)	87 (3; 3)	A	86 (5; 6)	88 (3; 4)	A	77 (5; 9)	86 (2; 5)	A	85 (7; 6)	89 (3; 4)	A
148	Esprocarb	266>91	9.0	0.04	89 (3; 4)	90 (3; 3)	A	89 (4; 4)	90 (2; 3)	A	84 (4; 4)	91 (2; 2)	A	87 (6; 6)	91 (3; 3)	A
149	Cloquintocet-mexyl	336>192	9.1	0.07	85 (6;10)	85 (5; 4)	A	78 (6; 8)	86 (5; 5)	A	77 (7;13)	83 (4; 9)	A	85 (7; 6)	91 (5; 8)	A
150	Pyriproxyfen	322>96	9.1	0.05	81 (7; 8)	87 (3; 3)	A	89 (6; 6)	91 (4; 5)	A	82 (2; 4)	88 (2; 3)	A	84 (3; 5)	91 (3; 5)	A
151	Flufenoxuron	489>158	9.2	0.06	99 (13;16)	102 (11;15)	A	133 (5; 8)	128 (7; 8)	C	98 (8;18)	102 (5;18)	A	103 (7;14)	113 (4;14)	A
152	Hexythiazox	353>228	9.2	0.04	77 (6; 7)	85 (4; 5)	A	83 (4; 6)	90 (4; 7)	A	80 (3;13)	88 (2; 4)	A	81 (7; 7)	89 (4; 7)	A
153	Carbophenothion	343>157	9.4	0.19	85 (10;15)	88 (6; 4)	A	85 (7;10)	89 (5; 5)	A	78 (9;12)	85 (3; 6)	A	86 (5;12)	90 (2; 4)	A
154	Chlorthiophos	361>305	9.4	0.10	81 (9;11)	89 (5; 6)	A	87 (11;10)	88 (2; 5)	A	83 (6;12)	85 (3; 6)	A	86 (8; 9)	94 (3; 5)	A
155	Etoxazole	360>141	9.4	0.02	80 (7; 8)	89 (6; 6)	A	80 (5; 8)	90 (4; 5)	A	71 (4;11)	80 (6; 8)	A	84 (6; 5)	95 (4; 9)	A
156	Tri-allate	304>143	9.4	0.15	98 (16;17)	83 (8; 7)	A	96 (8;16)	85 (3; 6)	A	91 (11;16)	81 (10;10)	A	98 (13;19)	88 (7; 9)	A
157	Chlorfluazuron	542>385	9.5	0.08	111 (8;13)	104 (10;12)	A	132 (9; 7)	118 (4; 4)	B	106 (12;10)	102 (5;15)	A	99 (7;15)	109 (4;12)	A
158	Fenpyroximate	422>366	9.6	0.02	85 (8;14)	96 (8;10)	A	95 (3; 5)	104 (4; 4)	A	79 (6;12)	88 (4;14)	A	89 (6; 8)	101 (4;14)	A
159	Resmethrin	356>171	10.2	0.07	63 (36;37)	61 (17;19)	E	28 (26;52)	22 (18;28)	E	96 (22;25)	103 (7;14)	A	82 (13;22)	82 (7;20)	A
160	Fenpropiomorph	304>147	11.1	0.05	91 (3; 8)	93 (4; 5)	A	92 (4; 6)	92 (3; 2)	A	88 (2; 6)	89 (1; 6)	A	96 (7; 9)	98 (3; 9)	A
161	Pyridalyl	490>109	11.5	0.05	118 (5;10)	96 (3;10)	A	129 (4; 5)	97 (3; 7)	B	116 (7; 6)	99 (5; 7)	A	99 (4; 9)	87 (2;11)	A

Number of pesticides in category "A."

153

147

151

*: Instrumental Quantification Limits.

*: A citrus fruit.

†: Number of pesticide-commodity combinations in category "A".

‡: Number of pesticides in category "A."

***: RSD of within-run reproducibility

—: Not calculated.

Table 1. Continued

No.	Pesticides	Potato			Spinach			Amanatsumikan ^s			Apple			Frequency [†]
		Trueness		Criteria [#]	Trueness		Criteria [#]	Trueness		Criteria [#]	Trueness		Criteria [#]	
		(RSD ₁ ^{**} ; RSD ₂ ^{***}), %	0.05 µg/g		(RSD ₁ ^{**} ; RSD ₂ ^{***}), %	0.05 µg/g		(RSD ₁ ^{**} ; RSD ₂ ^{***}), %	0.05 µg/g		(RSD ₁ ^{**} ; RSD ₂ ^{***}), %	0.05 µg/g		
1	Acephate	40 (4;17)	46 (3; 9)	D	26 (4;12)	32 (2; 9)	E	55 (3;10)	58 (1; 5)	B	60 (3; 4)	66 (2; 6)	B	0
2	Methamidophos	30 (4;12)	36 (3; 9)	D	22 (6;13)	27 (4; 8)	E	41 (15;26)	46 (4; 8)	D	56 (2; 5)	61 (3; 6)	B	0
3	Omethoate	43 (5;13)	49 (4; 9)	D	29 (6;29)	35 (5;13)	E	56 (7;18)	58 (4;10)	B	66 (4; 9)	72 (2; 6)	B	0
4	Nitenpyram	82 (6; 7)	84 (2; 6)	A	76 (6;11)	76 (2; 9)	A	75 (4; 5)	72 (1; 4)	A	88 (4; 5)	92 (2; 4)	A	8
5	Methomyl	90 (3; 4)	92 (2; 4)	A	85 (3; 4)	88 (2; 4)	A	89 (2; 5)	86 (1; 4)	A	92 (3; 3)	95 (3; 4)	A	8
6	Monocrotophos	91 (2; 5)	94 (2; 4)	A	87 (3; 4)	89 (2; 4)	A	87 (4; 6)	84 (3; 3)	A	94 (3; 3)	97 (2; 3)	A	8
7	Imidacloprid	95 (5; 6)	96 (4; 5)	A	93 (3; 6)	90 (3; 4)	A	98 (3; 4)	95 (3; 4)	A	99 (2; 5)	99 (3; 4)	A	8
8	Clothianidin	94 (7; 8)	96 (2; 5)	A	89 (3; 4)	86 (2; 5)	A	93 (2; 6)	88 (2; 7)	A	92 (4; 6)	96 (3; 4)	A	8
9	Acetamiprid	97 (3; 3)	99 (3; 5)	A	91 (2; 4)	92 (3; 4)	A	95 (4; 7)	90 (1; 6)	A	96 (3; 3)	98 (2; 3)	A	6
10	Dimethoate	96 (4; 7)	95 (1; 3)	A	90 (5; 5)	90 (3; 4)	A	88 (5; 7)	86 (2; 5)	A	94 (5; 4)	95 (3; 3)	A	8
11	Mevinphos	78 (9;14)	79 (10;13)	A	88 (4; 8)	85 (6; 6)	A	88 (6; 8)	85 (5; 5)	A	89 (3; 9)	87 (3; 4)	A	8
12	Thiacloprid	93 (4; 6)	96 (3; 3)	A	89 (6; 6)	91 (3; 3)	A	82 (3;10)	81 (1;12)	A	94 (4; 5)	95 (3; 6)	A	8
13	Tricyclazole	96 (5; 4)	96 (3; 5)	A	85 (5; 4)	83 (4; 3)	A	94 (3; 4)	90 (2; 3)	A	95 (2; 3)	93 (3; 5)	A	7
14	Aldicarb	86 (10;11)	91 (5;13)	A	87 (12;11)	96 (8; 8)	A	94 (6;12)	92 (9; 8)	A	86 (6;14)	96 (6; 5)	A	8
15	Crimidine	67 (11;15)	74 (17;17)	E	90 (6; 7)	86 (6; 8)	A	96 (8; 6)	89 (4; 3)	A	85 (8;12)	84 (3; 4)	A	7
16	Oxadixyl	97 (4; 3)	97 (2; 3)	A	95 (2; 3)	93 (2; 4)	A	98 (2; 3)	93 (4; 5)	A	97 (3; 3)	97 (3; 4)	A	8
17	Metolcarb	79 (7; 9)	80 (7; 8)	A	83 (8;10)	82 (3; 5)	A	95 (4; 6)	91 (2; 5)	A	82 (5; 6)	83 (3; 3)	A	8
18	Cyanazine	95 (6; 9)	98 (4; 4)	A	93 (4; 6)	93 (3; 4)	A	79 (5; 6)	77 (6; 7)	A	74 (4; 6)	75 (3; 3)	A	8
19	Phosphamidon	94 (3; 5)	95 (4; 4)	A	91 (6; 7)	89 (7;11)	A	87 (4; 5)	86 (3; 5)	A	92 (4; 5)	92 (3; 5)	A	8
20	Pyroquilon	92 (3; 6)	94 (5; 5)	A	92 (6; 7)	93 (4; 4)	A	93 (7; 7)	91 (1; 3)	A	89 (4; 9)	91 (3; 4)	A	8
21	Carbofuran	91 (7;10)	95 (2;10)	A	95 (6; 8)	95 (3; 3)	A	83 (2; 6)	85 (3; 5)	A	91 (5; 5)	94 (1; 4)	A	7
22	Propoxur	87 (5;10)	91 (4; 6)	A	88 (5; 6)	87 (2; 4)	A	97 (4; 7)	95 (3; 4)	A	90 (6; 7)	93 (3; 5)	A	8
23	Aminocarb	88 (4; 6)	88 (2; 5)	A	83 (3; 7)	85 (3; 4)	A	86 (1; 4)	83 (2; 3)	A	88 (3; 4)	90 (2; 4)	A	8
24	Hexazinone	98 (5; 4)	100 (3; 4)	A	92 (6; 4)	94 (2; 2)	A	83 (2; 3)	85 (1; 3)	A	100 (4; 9)	100 (3; 3)	A	8
25	Carbaryl	56 (18;28)	62 (11;25)	E	47 (14;50)	60 (9;12)	E	90 (2;12)	86 (5;10)	A	67 (14;23)	83 (5;11)	B	3
26	Fomesafen	82 (7;12)	79 (4; 5)	A	97 (9;10)	90 (7;10)	A	90 (16;19)	83 (4; 4)	A	74 (13;15)	62 (11;18)	B	5
27	Imazamethabenz-methyl	93 (5; 5)	93 (4; 5)	A	91 (2; 6)	90 (2; 4)	A	95 (3; 6)	94 (3; 5)	A	93 (2; 2)	96 (2; 5)	A	8
28	Isouron	95 (3; 5)	100 (4; 4)	A	94 (5; 5)	98 (2; 4)	A	94 (6; 6)	94 (5; 6)	A	97 (2; 4)	100 (2; 4)	A	8
29	Monolinuron	100 (7; 8)	99 (3; 4)	A	93 (8; 7)	94 (2; 6)	A	100 (5; 8)	94 (2; 5)	A	94 (6; 5)	94 (6; 6)	A	8
30	Ethiofencarb	82 (6; 6)	85 (2; 8)	A	73 (6; 7)	75 (4; 5)	A	81 (5; 8)	87 (3; 6)	A	67 (8; 8)	77 (2; 4)	B	6
31	Fluometuron	114 (5;14)	104 (2; 4)	A	110 (13;19)	99 (4; 7)	A	108 (5; 6)	99 (2; 4)	A	111 (11;12)	100 (1; 4)	A	8
32	XMC	83 (9;12)	85 (2;11)	A	78 (11;11)	83 (4; 6)	A	91 (4;12)	93 (5; 4)	A	86 (8; 9)	91 (3; 5)	A	8
33	Fosthiazate	94 (3; 7)	98 (5; 5)	A	91 (4; 8)	92 (3; 3)	A	81 (3; 6)	80 (3; 5)	A	93 (3; 3)	98 (5; 4)	A	8
34	Flutriafol	98 (5; 5)	101 (3; 5)	A	91 (3; 5)	94 (4; 3)	A	59 (7; 8)	59 (4; 5)	B	92 (4; 3)	96 (3; 3)	A	7
35	Fenulfiothion	93 (6; 6)	100 (2; 8)	A	91 (5; 5)	96 (5; 4)	A	86 (5; 6)	87 (2; 6)	A	93 (2; 3)	101 (3; 4)	A	8
36	Furametpyr	95 (4; 4)	103 (1; 4)	A	94 (3; 5)	99 (3; 4)	A	91 (4; 5)	92 (3; 5)	A	95 (5; 7)	102 (3; 3)	A	8
37	Isoprocarb	89 (2; 5)	89 (6; 9)	A	90 (9; 9)	91 (4; 6)	A	93 (5; 5)	91 (5; 4)	A	91 (5; 8)	94 (5; 6)	A	8
38	Methabenzthiazuron	99 (3; 5)	99 (2; 4)	A	95 (4; 7)	97 (2; 4)	A	76 (3; 7)	76 (2; 4)	A	96 (5; 4)	100 (3; 5)	A	8
39	Pirimicarb	97 (6; 6)	95 (4; 4)	A	97 (5; 6)	92 (3; 5)	A	94 (5; 6)	92 (2; 3)	A	98 (4; 5)	95 (6; 6)	A	8
40	Atrazine	95 (3; 7)	99 (3; 6)	A	92 (5;10)	97 (3; 3)	A	89 (5; 5)	91 (3; 4)	A	94 (3; 4)	98 (4; 4)	A	8

Table 1. Continued

No.	Pesticides	Potato			Spinach			Amanatsumikan ^s			Apple			Frequency [†]
		Trueness		Criteria [#]	Trueness		Criteria [#]	Trueness		Criteria [#]	Trueness		Criteria [#]	
		(RSD ₁ ^{**} , RSD ₂ ^{***}), %	0.01 µg/g		0.05 µg/g	(RSD ₁ ^{**} , RSD ₂ ^{***}), %		0.01 µg/g	0.05 µg/g		(RSD ₁ ^{**} , RSD ₂ ^{***}), %	0.01 µg/g		
41	Diuron	101 (4; 7)	104 (4; 4)	A	90 (13;14)	102 (3; 6)	A	96 (6; 7)	99 (3; 8)	A	95 (3; 5)	100 (4; 6)	A	8
42	Azaconazole	97 (5; 7)	99 (3; 6)	A	84 (5; 6)	92 (2; 3)	A	94 (2; 4)	90 (2; 2)	A	93 (2; 5)	97 (2; 3)	A	8
43	Metaxyl	93 (2; 3)	98 (3; 4)	A	93 (2; 2)	92 (2; 4)	A	97 (1; 3)	94 (4; 5)	A	95 (4; 4)	97 (3; 5)	A	8
44	Triforine	91 (12;13)	88 (6; 9)	A	92 (4; 8)	87 (4; 4)	A	87 (12;15)	83 (8;10)	A	92 (8; 7)	92 (5; 8)	A	8
45	Diphenamid	97 (3; 5)	100 (4; 6)	A	95 (5; 5)	97 (3; 4)	A	100 (2; 4)	99 (4; 4)	A	96 (5; 4)	100 (2; 4)	A	8
46	Ethychlozate	91 (5; 9)	91 (3; 6)	A	87 (7; 8)	85 (2; 3)	A	91 (4; 5)	90 (3; 7)	A	94 (5; 7)	97 (4; 4)	A	8
47	Methacrifos	58 (18;32)	61 (17;24)	E	92 (5;11)	78 (9; 8)	A	89 (7;10)	78 (5;12)	A	75 (7;16)	71 (9;10)	A	5
48	Fluridone	95 (5; 6)	96 (3; 4)	A	92 (3; 6)	93 (2; 4)	A	98 (3; 3)	96 (4; 4)	A	94 (4; 6)	98 (4; 5)	A	8
49	Azoxystrobin	95 (3; 4)	97 (3; 2)	A	95 (5; 4)	94 (2; 3)	A	94 (2; 4)	93 (3; 4)	A	96 (3; 3)	97 (3; 3)	A	8
50	Benoxacor	91 (6;13)	96 (6; 7)	A	96 (12;11)	91 (5; 5)	A	100 (6;10)	92 (3; 7)	A	95 (12;14)	93 (8; 8)	A	8
51	Clomazone	92 (6; 6)	92 (6; 7)	A	91 (6; 5)	93 (5; 5)	A	98 (4; 7)	96 (2; 5)	A	93 (3; 5)	95 (5; 4)	A	8
52	Diethofencarb	92 (4; 6)	95 (3; 5)	A	90 (7; 6)	93 (2; 3)	A	96 (4; 5)	95 (3; 7)	A	93 (6; 6)	96 (3; 3)	A	8
53	Ethiprole	92 (6; 9)	94 (3; 3)	A	85 (5; 7)	90 (3; 3)	A	83 (5; 5)	87 (6; 7)	A	94 (6; 5)	97 (4; 4)	A	8
54	Ethofumesate	93 (6; 5)	96 (2; 3)	A	93 (6; 9)	92 (5; 6)	A	94 (5; 5)	96 (3; 3)	A	88 (3; 4)	97 (6; 6)	A	8
55	Fenobucarb	88 (9;12)	94 (3; 6)	A	94 (6; 9)	87 (8; 6)	A	83 (13;17)	92 (11;11)	A	86 (9;11)	87 (5; 8)	A	8
56	Inabenfide	80 (5; 8)	89 (5; 9)	A	69 (7;14)	76 (6; 5)	B	0 (—; —)	12 (13;12)	E	70 (8;10)	83 (2; 3)	A	6
57	Quinoclamine	93 (9;11)	93 (6; 6)	A	91 (15;16)	89 (2; 8)	A	96 (13;14)	92 (2; 7)	A	95 (7; 8)	92 (4; 5)	A	8
58	Fenamidone	97 (4; 6)	96 (3; 4)	A	94 (5; 7)	94 (2; 5)	A	91 (4; 6)	88 (2; 6)	A	93 (7; 6)	98 (4; 5)	A	8
59	Ametryn	96 (6; 6)	98 (3; 4)	A	98 (5; 5)	95 (4; 4)	A	95 (3; 8)	94 (3; 6)	A	100 (6; 7)	100 (3; 3)	A	8
60	Boscalid	98 (10;10)	103 (4; 4)	A	93 (8;10)	95 (4; 5)	A	63 (7;23)	75 (2; 9)	B	97 (6; 7)	103 (3; 5)	A	7
61	Dimethomorph	94 (3; 3)	95 (4; 5)	A	94 (4; 4)	92 (2; 4)	A	92 (4; 5)	92 (2; 4)	A	96 (4; 4)	95 (4; 4)	A	8
62	Isoprothiolane	95 (3; 5)	98 (4; 4)	A	92 (2; 4)	95 (3; 4)	A	95 (5; 6)	94 (3; 3)	A	96 (3; 2)	98 (3; 4)	A	8
63	Myclobutanil	95 (7; 6)	102 (4; 4)	A	90 (6;10)	94 (3; 3)	A	94 (8;10)	95 (4; 4)	A	95 (2; 2)	98 (3; 4)	A	8
64	Pacllobutrazol	97 (4; 5)	102 (4; 5)	A	94 (2; 4)	96 (2; 4)	A	95 (3; 8)	94 (4; 5)	A	97 (4; 4)	101 (3; 6)	A	8
65	Benthiavalcarb-isopropyl	97 (5; 5)	98 (4; 4)	A	94 (3; 6)	97 (3; 6)	A	95 (2; 6)	98 (3; 4)	A	98 (3; 4)	101 (5; 7)	A	8
66	Daimuron	95 (6; 7)	100 (3; 4)	A	96 (3; 6)	99 (3; 3)	A	95 (4; 7)	97 (3; 4)	A	96 (3; 4)	101 (3; 4)	A	8
67	Flamprop-methyl	92 (7; 6)	102 (1; 4)	A	87 (7; 8)	95 (3; 3)	A	99 (4; 6)	99 (3; 4)	A	92 (3; 3)	101 (2; 3)	A	8
68	Propyzamide	101 (6;16)	102 (4; 6)	A	91 (14;11)	95 (6; 5)	A	93 (3; 5)	100 (2; 5)	A	103 (12; 9)	100 (4; 6)	A	8
69	Triadimefon	96 (8;10)	100 (5; 5)	A	92 (5; 5)	97 (3; 6)	A	95 (7; 8)	96 (2; 3)	A	97 (7; 6)	101 (3; 5)	A	8
70	Cumyluron	96 (3; 4)	102 (3; 4)	A	94 (3; 3)	97 (3; 4)	A	95 (4; 4)	97 (3; 4)	A	95 (3; 4)	100 (5; 5)	A	8
71	Mefenacet	97 (5; 5)	97 (3; 4)	A	93 (4; 3)	95 (3; 5)	A	96 (6; 5)	94 (3; 4)	A	93 (3; 3)	98 (3; 4)	A	8
72	Oryzalin	92 (17;18)	90 (13;11)	A	82 (19;34)	91 (8;10)	E	90 (13;14)	90 (5; 6)	A	90 (12;23)	97 (8;13)	A	7
73	Tetraconazole	93 (2; 7)	99 (3; 4)	A	87 (5; 7)	91 (2; 4)	A	95 (8; 9)	98 (5; 5)	A	96 (6; 7)	97 (8; 8)	A	8
74	Triadimenol	93 (7; 5)	101 (2; 4)	A	88 (4; 6)	93 (2; 3)	A	99 (4; 7)	96 (4; 4)	A	95 (4; 7)	99 (5; 5)	A	8
75	Flufenacet	96 (4; 4)	102 (3; 3)	A	91 (4; 4)	98 (5; 4)	A	97 (3; 5)	96 (2; 3)	A	91 (2; 4)	100 (3; 4)	A	8
76	Iprovalicarb	97 (4; 4)	101 (2; 4)	A	91 (4; 7)	99 (3; 3)	A	96 (6; 6)	97 (2; 5)	A	92 (4; 3)	101 (2; 4)	A	8
77	Mepanipyrim	95 (4; 6)	101 (3; 7)	A	92 (7; 6)	93 (2; 3)	A	96 (4;10)	93 (2; 4)	A	92 (7;10)	95 (2; 5)	A	8
78	Simeconazole	95 (4; 7)	103 (3; 6)	A	90 (7; 8)	94 (2; 3)	A	94 (4; 8)	98 (3; 4)	A	93 (5; 4)	99 (4; 5)	A	8
79	Cyazofamid	78 (17;24)	95 (11;16)	A	78 (20;23)	99 (8;14)	A	83 (11;18)	86 (8;16)	A	81 (9;11)	109 (4;10)	A	8
80	Diffubenzuron	93 (9; 9)	96 (4; 7)	A	90 (4; 5)	91 (3; 6)	A	61 (11;10)	71 (3; 9)	B	91 (10; 9)	96 (3; 4)	A	7

Table 1. Continued

No.	Pesticides	Potato			Spinach			Amanatsumikan ^s			Apple			Frequency [†]
		Trueness		Criteria [#]	Trueness		Criteria [#]	Trueness		Criteria [#]	Trueness		Criteria [#]	
		(RSD ₁ ^{**} , RSD ₂ ^{***}), %	0.05 µg/g		(RSD ₁ ^{**} , RSD ₂ ^{***}), %	0.05 µg/g		(RSD ₁ ^{**} , RSD ₂ ^{***}), %	0.05 µg/g		(RSD ₁ ^{**} , RSD ₂ ^{***}), %	0.05 µg/g		
81	Epoxiconazole	92 (7; 7)	99 (2; 6)	A	91 (6; 7)	96 (3; 5)	A	95 (4; 7)	93 (5; 5)	A	92 (5; 5)	100 (4; 5)	A	8
82	Fenbuconazole	91 (7; 8)	97 (6; 8)	A	93 (8; 7)	95 (7; 6)	A	88 (4; 11)	96 (3; 4)	A	90 (3; 9)	98 (4; 5)	A	8
83	Thienylchlor	94 (6; 5)	98 (5; 5)	A	91 (5; 7)	96 (3; 7)	A	98 (5; 5)	94 (4; 5)	A	95 (5; 5)	100 (2; 3)	A	8
84	Triticonazole	92 (3; 9)	101 (2; 3)	A	91 (6; 8)	99 (4; 6)	A	93 (3; 6)	94 (2; 3)	A	91 (3; 5)	99 (2; 4)	A	8
85	Bensulide	79 (20;21)	91 (12; 9)	A	94 (12;14)	95 (20;17)	A	101 (18;24)	100 (9;19)	A	96 (13;14)	98 (10;12)	A	8
86	Bromobutide	94 (6;10)	99 (3; 6)	A	95 (6; 7)	97 (1; 2)	A	97 (3; 5)	96 (3; 5)	A	96 (4; 6)	99 (3; 3)	A	8
87	Diclocymet	95 (9; 7)	99 (3; 4)	A	94 (7; 6)	96 (1; 4)	A	97 (5; 5)	98 (3; 4)	A	95 (5; 8)	102 (3; 3)	A	8
88	Fenamiphos	92 (5; 5)	97 (3; 4)	A	88 (7; 7)	94 (3; 4)	A	92 (1; 4)	95 (3; 4)	A	85 (5; 4)	98 (4; 4)	A	8
89	Fenoxycarb	93 (4; 7)	100 (3; 4)	A	87 (3; 5)	93 (3; 4)	A	92 (1; 5)	96 (3; 4)	A	89 (6; 5)	97 (5; 5)	A	8
90	Flusilazole	93 (10;15)	99 (6; 8)	A	82 (5; 9)	91 (4; 4)	A	103 (13;13)	98 (5; 6)	A	89 (8;11)	96 (10; 8)	A	8
91	Indanofan	97 (6;11)	100 (3; 6)	A	90 (10;13)	97 (3; 4)	A	106 (10;10)	100 (4; 5)	A	90 (3;13)	99 (3; 5)	A	8
92	Naproanilide	94 (8; 7)	101 (3; 4)	A	90 (5; 8)	96 (2; 3)	A	80 (6;11)	86 (2; 5)	A	90 (6; 7)	100 (5; 5)	A	8
93	Napropamide	95 (4; 5)	97 (4; 5)	A	93 (5; 7)	93 (4; 4)	A	99 (3; 3)	97 (2; 2)	A	93 (7; 7)	97 (3; 3)	A	8
94	Acetochlor	90 (11;10)	92 (5; 5)	A	94 (10; 9)	95 (6; 6)	A	82 (14;17)	93 (4; 8)	A	96 (20;18)	100 (3; 8)	A	8
95	Alachlor	91 (13;11)	98 (4; 6)	A	96 (5; 6)	94 (4; 5)	A	92 (10;10)	95 (2; 5)	A	94 (11; 8)	98 (3; 4)	A	8
96	Bupirimate	93 (8; 8)	97 (5; 5)	A	86 (4; 5)	93 (2; 4)	A	95 (5; 7)	95 (3; 4)	A	90 (6; 7)	96 (4; 5)	A	8
97	Fenothiocarb	94 (4; 5)	98 (3; 5)	A	89 (2; 4)	94 (1; 2)	A	90 (4; 8)	97 (3; 5)	A	91 (5; 5)	98 (3; 3)	A	8
98	Tebuconazole	86 (13;12)	96 (6; 9)	A	87 (13;12)	96 (6; 5)	A	101 (6; 8)	93 (9; 8)	A	93 (7;13)	99 (7; 6)	A	8
99	Diclobutrazol	95 (6; 7)	101 (4; 5)	A	89 (6; 8)	92 (3; 5)	A	96 (4; 7)	94 (3; 6)	A	90 (5; 5)	98 (3; 4)	A	8
100	Sulfotep	82 (3; 8)	85 (6; 7)	A	87 (3; 7)	90 (4; 6)	A	91 (4; 4)	91 (3; 4)	A	87 (4; 6)	90 (4; 5)	A	8
101	Anilofos	91 (6; 7)	95 (6; 5)	A	88 (7; 7)	93 (3; 3)	A	90 (6; 6)	91 (3; 4)	A	91 (4; 6)	98 (5; 5)	A	8
102	Dimethametryn	94 (3; 3)	98 (2; 3)	A	90 (4; 4)	95 (2; 4)	A	95 (3; 4)	95 (3; 4)	A	92 (4; 4)	97 (2; 3)	A	8
103	Fentrazamide	95 (16;17)	90 (13;15)	A	90 (20;25)	91 (12;20)	A	99 (25;33)	98 (18;18)	E	92 (24;22)	95 (8;19)	A	4
104	Oxpoconazole	97 (8;12)	101 (21;31)	E	110 (24;22)	95 (5;13)	A	103 (19;25)	94 (14;30)	E	99 (21;30)	100 (12;16)	A	5
105	Penconazole	101 (6; 6)	100 (4; 6)	A	86 (9;11)	95 (2; 2)	A	89 (6;11)	93 (1; 4)	A	93 (7;10)	98 (4; 4)	A	8
106	Tebuconazole	96 (8; 8)	102 (3; 3)	A	89 (9; 9)	97 (2; 5)	A	91 (3;10)	95 (4; 6)	A	92 (6; 9)	101 (4; 5)	A	8
107	Thiazopyr	89 (6; 9)	96 (3; 4)	A	80 (15;19)	94 (3; 5)	A	92 (4; 7)	94 (3; 5)	A	81 (12;13)	97 (3; 4)	A	8
108	Carpopamid	95 (7;11)	101 (2; 6)	A	89 (8;10)	96 (5; 6)	A	95 (6; 7)	96 (4; 6)	A	93 (6; 5)	99 (4; 5)	A	8
109	Chlorfenvinphos	94 (7; 6)	97 (2; 4)	A	90 (5; 6)	93 (3; 5)	A	94 (6; 6)	96 (6; 6)	A	92 (6; 7)	95 (2; 3)	A	8
110	Etofenaznid	73 (10;11)	77 (4; 6)	A	87 (10; 9)	92 (6; 5)	A	68 (10;16)	76 (5; 8)	B	77 (13;11)	85 (4; 7)	A	7
111	Hexaconazole	95 (5; 5)	99 (3; 5)	A	86 (7; 6)	92 (1; 3)	A	92 (4; 4)	91 (2; 4)	A	88 (7; 8)	99 (3; 3)	A	8
112	Pyraclostrobin	92 (5; 6)	93 (4; 4)	A	90 (4; 4)	92 (4; 4)	A	89 (3; 6)	90 (3; 4)	A	93 (3; 5)	95 (3; 3)	A	8
113	Triflururon	84 (6;10)	95 (3; 4)	A	86 (3; 3)	93 (5; 5)	A	83 (7; 9)	88 (3; 3)	A	82 (12;10)	94 (5; 6)	A	8
114	Benalaxyl	94 (3; 3)	97 (4; 5)	A	91 (4; 6)	96 (2; 4)	A	95 (4; 5)	96 (5; 4)	A	91 (4; 5)	100 (2; 6)	A	8
115	Bitertanol	94 (8; 7)	94 (3; 3)	A	88 (4; 7)	93 (2; 3)	A	90 (8;10)	91 (3; 3)	A	91 (7;11)	97 (7; 8)	A	8
116	Cyflufenamid	91 (6; 5)	94 (2; 3)	A	88 (7; 6)	92 (5; 5)	A	89 (4; 7)	93 (3; 5)	A	87 (7; 6)	95 (3; 5)	A	8
117	Isoxathion	91 (6; 6)	94 (4; 5)	A	89 (4; 6)	95 (4; 5)	A	89 (3; 8)	90 (4; 4)	A	88 (5; 4)	95 (4; 4)	A	8
118	Pyraclofos	80 (9;14)	83 (5; 9)	A	84 (8;14)	84 (5; 6)	A	89 (10;11)	89 (4; 6)	A	85 (7; 6)	87 (3; 8)	A	8
119	Indoxacarb	46 (25;32)	58 (11;24)	E	91 (14;14)	107 (8;13)	A	69 (26;37)	80 (11;14)	E	66 (19;18)	83 (5;17)	B	1
120	Prochloraz	95 (4; 4)	92 (3; 5)	A	86 (6; 5)	86 (2; 3)	A	84 (5; 6)	83 (5; 5)	A	85 (4; 6)	89 (3; 3)	A	8

Table 1. Continued

No.	Pesticides	Potato			Spinach			Amanatsumikan ^s			Apple			Frequency [†]
		Trueness		Criteria [#]	Trueness		Criteria [#]	Trueness		Criteria [#]	Trueness		Criteria [#]	
		(RSD ₁ ^{**} , RSD ₂ ^{***}), %	0.01 µg/g		0.05 µg/g	(RSD ₁ ^{**} , RSD ₂ ^{***}), %		0.01 µg/g	0.05 µg/g		(RSD ₁ ^{**} , RSD ₂ ^{***}), %	0.01 µg/g		
121	Difenoconazole	92 (4; 4)	95 (2; 4)	A	85 (4; 6)	88 (4; 3)	A	92 (6; 6)	93 (3; 3)	A	87 (10; 9)	94 (4; 5)	A	8
122	Diffufenican	86 (4; 7)	90 (5; 7)	A	83 (3; 5)	87 (5; 6)	A	67 (4; 8)	75 (4; 5)	B	83 (13;12)	89 (5; 4)	A	7
123	Dimiconazole	92 (7; 7)	98 (3; 4)	A	82 (5; 5)	89 (3; 5)	A	91 (2; 3)	93 (4; 3)	A	87 (5; 9)	96 (2; 5)	A	8
124	Hexaflumuron	67 (20;20)	78 (5; 8)	B	85 (7;16)	96 (6; 7)	A	57 (33;35)	73 (9;11)	E	76 (24;24)	87 (13;14)	A	6
125	Pencycuron	90 (7; 6)	95 (3; 4)	A	85 (5; 5)	90 (4; 5)	A	93 (3; 5)	93 (3; 3)	A	88 (2; 7)	93 (3; 4)	A	8
126	Thiobencarb	85 (7; 6)	90 (2; 4)	A	89 (5; 6)	91 (3; 3)	A	91 (4; 5)	91 (4; 4)	A	89 (6; 8)	93 (3; 3)	A	8
127	Cyhalofop-butyl	0 (–; –)	21 (38;55)	E	95 (12;15)	96 (4;11)	A	81 (15;15)	86 (9;13)	A	84 (13;14)	90 (5; 8)	A	7
128	Terbutcarb	93 (4; 5)	94 (5; 5)	A	92 (6; 8)	91 (3; 4)	A	96 (9; 9)	94 (4; 5)	A	88 (8; 8)	94 (3; 3)	A	8
129	Trifloxystrobin	71 (6; 7)	81 (3; 8)	A	79 (4; 5)	89 (3; 4)	A	85 (4; 7)	88 (3; 7)	A	79 (8; 7)	89 (2; 6)	A	8
130	Cadusafos	87 (7;10)	86 (4; 6)	A	92 (6; 8)	92 (4; 6)	A	94 (5; 4)	91 (5; 5)	A	91 (3; 7)	92 (3; 4)	A	8
131	Cycloate	60 (18;21)	62 (15;23)	B	84 (10;15)	82 (6; 7)	A	88 (7; 6)	81 (5; 5)	A	75 (9;16)	76 (5; 6)	A	6
132	Triflumizole	55 (14;28)	63 (7;16)	B	64 (7; 9)	74 (5; 7)	B	66 (5;14)	72 (8;12)	B	66 (7; 9)	79 (4;10)	B	2
133	Benzofenap	84 (6; 6)	92 (3; 3)	A	88 (7; 6)	91 (3; 4)	A	89 (4; 7)	88 (4; 6)	A	88 (2; 3)	91 (3; 4)	A	8
134	Di-allate	78 (15;13)	73 (8;16)	A	87 (8; 8)	85 (5; 5)	A	89 (7; 9)	84 (4; 5)	A	74 (6; 6)	80 (6; 5)	A	8
135	Dimepiperate	89 (9;15)	91 (5; 4)	A	86 (8;14)	90 (9;11)	A	92 (9; 7)	94 (9;17)	A	85 (11;15)	96 (4; 8)	A	8
136	Fenoxaprop-P-ethyl	23 (11;28)	32 (15;23)	E	79 (6; 8)	85 (4; 5)	A	79 (6;11)	80 (3; 5)	A	78 (8;10)	89 (5; 5)	A	7
137	Furathiocarb	82 (6; 6)	85 (4; 6)	A	71 (3; 6)	75 (2; 5)	A	92 (3; 6)	89 (3; 6)	A	87 (6; 5)	90 (3; 7)	A	6
138	Oxaziclonofone	87 (9; 7)	92 (2; 5)	A	86 (2; 4)	90 (3; 4)	A	92 (2; 5)	89 (4; 6)	A	87 (3; 4)	93 (2; 4)	A	8
139	Picolinafen	63 (9;12)	81 (6; 7)	B	84 (4; 7)	92 (4;10)	A	43 (13;25)	60 (9;11)	D	63 (13;23)	88 (5;11)	B	4
140	Pretilachlor	91 (5; 5)	94 (2; 3)	A	89 (5; 4)	90 (3; 3)	A	91 (4; 5)	91 (3; 5)	A	91 (4; 5)	94 (3; 4)	A	8
141	Quizalofop-ethyl	18 (13;36)	33 (15;26)	E	82 (4; 7)	84 (2; 9)	A	84 (6; 9)	83 (4; 6)	A	79 (14;12)	89 (4; 6)	A	7
142	Imibenconazole	78 (6; 8)	87 (4; 6)	A	82 (7; 8)	79 (3; 8)	A	79 (8; 7)	78 (2; 4)	A	73 (4; 9)	84 (4; 6)	A	8
143	Lufenuron	81 (33;34)	71 (11;21)	E	116 (4;24)	123 (5; 8)	C	94 (10;24)	85 (12;21)	E	85 (18;31)	113 (7;18)	A	3
144	Tebufenpyrad	82 (8; 6)	89 (4; 6)	A	86 (5; 7)	84 (3; 9)	A	88 (7; 6)	87 (3; 7)	A	82 (17;17)	88 (4; 4)	A	8
145	Teflubenzuron	78 (21;23)	95 (7; 7)	A	101 (8;12)	89 (4;11)	A	73 (16;17)	74 (10;11)	A	89 (14;14)	89 (9;10)	A	8
146	Allethrin	72 (11;10)	86 (4; 4)	A	90 (7; 9)	90 (5; 9)	A	88 (6;15)	85 (8;15)	A	83 (7;11)	87 (8;10)	A	8
147	Buprofezin	77 (7; 9)	88 (3; 4)	A	80 (5;13)	89 (3; 3)	A	85 (3; 4)	86 (4; 6)	A	84 (3; 6)	90 (3; 4)	A	8
148	Esprocarb	86 (6; 6)	89 (3; 4)	A	87 (3; 3)	91 (3; 2)	A	90 (2; 6)	90 (3; 5)	A	86 (5; 4)	92 (4; 5)	A	8
149	Cloquintocet-mexyl	75 (6; 9)	83 (5; 7)	A	86 (6; 7)	96 (2; 7)	A	82 (2;10)	87 (4;11)	A	79 (3; 6)	90 (3; 9)	A	8
150	Pyriproxyfen	84 (4; 5)	92 (3; 4)	A	86 (3; 3)	90 (3; 4)	A	79 (2; 7)	86 (3; 2)	A	79 (3; 4)	92 (2; 5)	A	8
151	Flufenoxuron	91 (11;13)	86 (9;14)	A	112 (7;19)	101 (1;15)	A	89 (6;16)	86 (7;16)	A	90 (18;17)	109 (5;16)	A	7
152	Hexythiazox	81 (8;12)	92 (3; 5)	A	81 (9; 8)	79 (2;14)	A	79 (6; 6)	83 (4; 5)	A	70 (22;19)	89 (3; 5)	A	8
153	Carbophenothion	80 (9;12)	87 (4; 6)	A	92 (6;11)	83 (4; 9)	A	81 (9;12)	84 (6; 6)	A	74 (16;16)	88 (6; 6)	A	8
154	Chlorthiophos	76 (8; 9)	86 (5; 8)	A	86 (9;10)	88 (5;10)	A	78 (4; 9)	83 (4; 8)	A	75 (9;11)	92 (5; 6)	A	8
155	Etoazox	72 (7; 8)	84 (3; 4)	A	87 (5; 6)	99 (3; 7)	A	77 (5;10)	85 (4; 9)	A	75 (7; 7)	92 (3; 8)	A	8
156	Tri-allate	90 (13;20)	80 (5;10)	A	88 (21;21)	90 (5; 5)	A	90 (12;16)	80 (9; 7)	A	80 (14;13)	85 (5; 8)	A	8
157	Chlorfluazuron	104 (8; 8)	89 (10;11)	A	107 (7;16)	85 (2;18)	A	102 (10;17)	90 (5;11)	A	87 (30;33)	109 (4;13)	E	6
158	Fenpyroximate	73 (11;10)	85 (3; 8)	A	94 (5; 8)	99 (2;11)	A	82 (7;20)	88 (6;13)	A	81 (9;13)	99 (5;12)	A	8
159	Resmethrin	93 (9;19)	95 (7;12)	A	88 (8;20)	74 (10;16)	A	105 (9; 9)	96 (14;12)	A	69 (23;35)	85 (8;15)	E	5
160	Fenpropiomorph	86 (4; 4)	88 (3; 4)	A	97 (3; 7)	101 (3; 9)	A	83 (4;10)	84 (5;14)	A	100 (2; 8)	102 (4;10)	A	8
161	Pyridalyl	112 (5; 5)	96 (5; 6)	A	104 (4; 7)	74 (2;12)	A	109 (3;11)	86 (3; 7)	A	97 (7;11)	91 (5;13)	A	7

Number of pesticides in category "A".

145

153

145

150

Extraction

10.0 g samples in 50 mL polypropylene tubes
Add 20 mL acetonitrile (AcCN)
Homogenize with a homogenizer for 1 min

Salting-out

Add 4 g MgSO_4 , 1 g NaCl, 1 g trisodium citrate $\cdot$ 2H $_2$ O and 0.5 g disodium citrate $\cdot$ 1.5H $_2$ O
Shake vigorously for 1 min
Centrifugation (1,290 $\times$ g, 10 min)

Cleanup

- (i) For vegetables and fruits except citrus fruits
Load 8 mL organic phase on a double-layered cartridge column (GCB/PSA; 500/500 mg)
Elute with 30 mL AcCN-toluene (3 : 1)
- (ii) For citrus fruits
Load 8 mL organic phase on a C18 (1,000 mg) column connected on a GCB/PSA column
Elute with 10 mL AcCN
Remove the C18 column
Elute with 30 mL AcCN-toluene (3 : 1)

Reconstitution to test solution I applicable to both LC-MS/MS and GC-MS(/MS) analysis

Remove solvent *in vacuo*
Reconstitute with 2.0 mL acetone-hexane (1 : 1)

Analyze with LC-MS/MS

Remove solvent of the test solution I (0.2 mL) under a nitrogen stream
Dissolve with 0.4 mL methanol and then dilute with 3.6 mL water (test solution II) for analysis with LC-MS/MS

Scheme 1. Analytical procedure of pesticide residues in vegetables and fruits

要を示した。

抽出

フードプロセッサーで均一化した試料10.0 gを50 mLのPP製遠心管に精秤した。これにアセトニトリルを正確に20 mL加え、高速ホモジナイザーで1分間抽出した。次に塩化ナトリウム1 g、無水硫酸マグネシウム4 g、クエン酸三ナトリウム二水和物1 gおよびクエン酸二ナトリウムセスキ水和物0.5 gを添加して1分間強く振とうした後、遠心分離 (1,290 $\times$ g; 10分間; 20 $^{\circ}$ C) した。

精製法-i (かんきつ類以外)

あらかじめ30 mLのアセトニトリル/トルエン混合溶液 (3 : 1) でコンディショニングしたGCB/PSA積層カラムに遠心分離後の上層のアセトニトリル相を正確に8 mL注入し、30 mLのアセトニトリル-トルエン混合溶液 (3 : 1) で溶出した。抽出液を注入した際の通過液と溶出液は、100 mLのナス型フラスコに回収した。

精製法-ii (かんきつ類)

精製法-iのプロセスにC18カラムによる精製過程を追加した。すなわち、GCB/PSA積層カラムの上方にC18カラムを接続して使用した。あらかじめC18カラムおよびGCB/PSA積層カラムは、それぞれ10 mLのアセトニトリルおよび30 mLのアセトニトリル-トルエン混合溶液 (3 : 1) でコンディショニングした後、連結してナス型フラスコを受器にできる吸引マニホールドに設置した。これに遠心分離後の上層のアセトニトリル相を正確に8 mL注入し、10 mLのアセトニトリルで溶出した。溶出後、C18カラムを取り除き、残ったGCB/PSA積層カラムに対して30 mLのアセトニトリル-トルエン混合溶液 (3 : 1) で溶

出した。抽出液を注入した際の通過液と溶出液は、マニホールド内に設置した100 mLのナス型フラスコに合わせ回収した。精製法-iiでは精製法-iと比較してC18カラムを追加したことにより、通液に対する精製カラムの抵抗が高まっているため通液が停滞することがある。この場合、抽出液ないしは溶出液の通液がおおむね1秒間当たり1滴の通液速度が維持されるようにダイヤフラムポンプで適宜、減圧・吸引した。

試験液の調製

ナス型フラスコに回収した溶液は、40 $^{\circ}$ Cの水浴上で減圧濃縮した。乾固手前で減圧濃縮を終了し、残余の溶媒は、窒素気流下で除去し、アセトン-ヘキサン混合溶液 (1 : 1) を正確に2 mL加えて溶解した (試験液I)。次に試験液Iを別の試験管に正確に0.2 mL採取し、窒素気流下で乾固した。これにメタノールを正確に0.4 mL加えて再溶解し、精製水を正確に3.6 mL加えて試験液IIとし、LC-MS/MSで分析した。なお、試験液Iは、GC-MSもしくはGC-MS/MSを用いた分析に適用できる。

6. 妥当性評価

ガイドラインでは一斉分析法の場合、添加濃度は、一律基準 (0.01 $\mu\text{g/g}$) および各農薬の基準値に近い一定濃度の2濃度にしてよいと示されている。本研究では各農薬の基準値に近い一定濃度として0.05 $\mu\text{g/g}$ を採用した。この理由としては、以下の2点が挙げられる。(1) 近年、筆者らの機関において、実際の試験品から検出される農薬の濃度は0.01~0.05 $\mu\text{g/g}$ 付近が多く、1 ppmを超える濃度での検出例はまれである。(2) 添加濃度が0.05 $\mu\text{g/g}$ であれ

Table 2. Validation study criteria

Category	Both concentrations	0.01 µg/g		0.05 µg/g	
	Trueness (%)	Repeatability (RSD; %)	Within-run reproducibility (RSD; %)	Repeatability (RSD; %)	Within-run reproducibility (RSD; %)
A (Required criteria [#])	≤70~≤120	<25	<30	<15	<20
B	≤50~<70	<25	<30	<15	<20
C	<120~≤150	<25	<30	<15	<20
D	≤30~<50	<25	<30	<15	<20
E	Not meeting criteria for categories A, B, C and D				

[#] Levels of trueness, repeatability and within-run reproducibility required in the method validation guideline of the Ministry of Health, Labour and Welfare of Japan.

ば、LC-MS/MSでの分析において試験液の追加希釈の必要がないため、添加濃度が0.01 µg/gの試料と同じマトリックス濃度 (0.1 g/mL) で分析が可能である。これにより、添加濃度間での評価結果の比較において試験液の希釈率による差を排除できる。さらに双方の試験液で同じ濃度範囲の検量線が活用できるため評価作業も効率的である。よって、妥当性評価は、0.01および0.05 µg/gの各濃度について分析者1名が併行数2で5日間の枝分かれ試験で実施した。得られたデータから真度、併行精度および室内精度を算出した。検量線は、溶媒標準を用いた。すなわち、検量線用標準メタノール溶液を精製水で10倍に希釈して、 2.0×10^{-4} 、 5.0×10^{-4} 、 1.0×10^{-3} 、 2.0×10^{-3} 、 5.0×10^{-3} および 1.0×10^{-2} µg/mLの検量線を作成して定量した。これら標準溶液には、農薬標準原液に由来するアセトンが最大で0.4%含まれるが、これがLC-MS/MS分析時のピーク形状および保持時間に影響を及ぼさないことを確認した。各農薬の評価結果の分類をTable 2のとおり定めた。

また、アセフェート、メタミドホスおよびオメトエートについて、試料マトリックスから受けるイオン化抑制割合を明らかにした。試験対象の農薬を含まない試料から得た試験液Iを窒素気流下で乾固した後に農薬標準混合メタノール溶液を添加して再溶解し、精製水による希釈を経て、各試料のマトリックス0.1 g/mL相当を含む 1.0×10^{-3} µg/mL農薬標準混合溶液を調製した。これを溶媒標準の検量線で定量した。この定量値について 1.0×10^{-3} µg/mLを100%としてイオン化抑制割合の指標とした。

結果および考察

1. 妥当性評価

1.1 真度、併行精度、室内精度および定量限界

LC-MS/MSの感度に基づく各農薬の定量限界 (IQL; instrumental quantification limit) を明らかにするため、各農薬の標準溶液 (1.0×10^{-5} ~ 2.0×10^{-3} µg/mL) を分析した。各農薬について、 S/N 比 ≥ 10 で検出できる最低濃度でのピーク面積値の標準偏差 (σ) および検量線の傾き (Slope) から次式 ($IQL = 10\sigma/\text{Slope}$) により算出した (Table 1)。また、IQL付近の濃度の標準溶液を実際に分析して S/N 比 ≥ 10 であることを確認した。算出したIQL

が 2.0×10^{-4} µg/mLより高い、ピロキロン、ホメサフェン、フルオメツロン、フラメトピル、メタクリホス、キノクラミン、シアゾファミド、およびフェントラザミドについては、 2.0×10^{-4} µg/mLの標準溶液は妥当性評価に使用する検量線に含めなかった。

妥当性評価の結果をTable 1に示した。評価した161種類の農薬のうち、127種類の農薬は、8種類すべての試料に対して、0.01および0.05 µg/gの両濃度で目標値を満たした (評価A)。個々の試料ごとに評価した場合では、145~153種類の農薬について、0.01および0.05 µg/gの両濃度で目標値を満たした。なお、8種類の試料において、評価対象とした農薬に対してガイドラインに示される選択性の目標値を逸脱させる妨害成分の存在は認められなかった。

ガイドラインでは定量限界について、真度、併行および室内精度の目標値を満たし、かつクロマトグラフィーによる測定では S/N 比 ≥ 10 のピークで定量可能な濃度と規定している。0.01 µg/g添加試料の試験液IIにおいて、評価Aの農薬のピークは S/N 比 ≥ 10 であった。したがって、評価Aの農薬と試料の組み合わせにおける定量限界は、0.01 µg/gと示された。また、0.05 µg/gの添加濃度のみで目標値を満たした農薬 (評価BおよびE) と試料の組み合わせについても同様に定量限界は、0.05 µg/gと示された。

1.2 イオン化抑制割合の評価

分析カラムからの溶出が2分間以内のメタミドホス、アセフェートおよびオメトエートでは、8種類すべての試料に対して真度が70%未満となった (評価B、D またはE)。これら農薬が溶出する時間帯では、試料由来成分によるイオン化抑制が強く作用することによって低回収率をきたしていると推察された。これら農薬に認められる低回収率へのイオン化抑制の寄与を明らかにした (Table 3)。これらの農薬ではイオン化抑制は強く、試料由来成分の共存により定量値が22~70%に低下していた。一方、8種類すべての試料に対して評価Aであった農薬の例として挙げたアゾキシストロビンでは、その定量値は、91~99%となり、イオン化抑制は軽度であると考えられた。したがって、メタミドホス、アセフェートおよびオメトエートの低回収率の原因は、実際の前処理における回収不良よりも、イオン化抑制の寄与が大きいと推察された。これらの農薬につい

Table 3. Ion-suppression effects on LC-MS/MS analysis caused by 0.1 g/mL of matrix extracts obtained from tested samples

Pesticides	Detected concentrations (%) [#]							
	Cabbage	Cucumber	Japanese radish	Onion	Potato	Spinach	Amanatsumikan	Apple
Methamidophos	22	43	31	41	27	28	37	64
Acephate	27	50	36	48	33	34	46	70
Omethoate	26	39	33	56	32	33	46	65
Azoxystrobin	95	99	94	95	96	95	93	91

[#] Average of detected concentrations (%) of pesticides in samples fortified with 0.1 g/mL of matrix extract obtained from vegetables and fruits at the concentration of 1.0×10^{-3} $\mu\text{g/mL}$ based on that of 1.0×10^{-3} $\mu\text{g/mL}$ standard solution taken as 100%, analyzed by LC-MS/MS ($n=4$). All RSDs were less than 5%.

て、真度は低いものの併行および室内精度が目標値を満たす場合（分類BまたはD）、真度を補正するためにマトリックスを添加した検量線あるいは内部標準を活用することでガイドラインの目標値に合う分析値を得ることも期待できると考えられた。

2. 今後の課題

残留農薬一斉分析法の妥当性評価に必要な作業量は多く、新たに評価を行うに際しては既存の業務と併行して実施するうえで困難が伴う場合もある。このため残留農薬一斉分析法は、ガイドラインに求められる性能の担保を図りながら迅速であることが望ましいと考えられる。試験法が迅速であることは、日常的な試験法の運用のみならず、残留基準の改定、試験法の改良あるいは適用する農薬と食品の組み合わせの拡充等のために、新たに必要となる妥当性評価を実施する場合においても有利である。本法と厚生労働省から通知されている「LC/MSによる農薬等の一斉試験法I（農産物）」^{*2}との間で、試験液の調製に要する時間を比較した。キャベツを試料として0.01および0.05 $\mu\text{g/g}$ の各濃度で分析者1名が併行数2で妥当性評価のための添加回収試験を行った場合、試験液の調製に要する時間は、前者でおよそ2.5時間であり、後者でおよそ5時間であった。本報告において、本法は、多種類の農薬についてガイドラインに則って妥当性が示されたことにより、迅速な残留農薬一斉分析法としての活用が期待できる。

現在、本法を適用できる農薬と食品の組み合わせを拡充するために、われわれが分析する機会の多い食品を中心に妥当性評価を進めている。今回、対象としなかった玄米等の穀類については、あらかじめ等量の精製水を加えた試料を本法に従って抽出し、精製法-iiを適用することで良好な結果を得ることができることを確認している。一方、茶については、カフェイン等の妨害成分が分析結果に強く影響することから、本法を適用することは困難と考えており、その除去に有効なシリカゲルカラムによる精製工程⁸⁾を取り入れることを検討している。

^{*2} 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知「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」〔平成17年1月24日食安発第0124001号〕

文 献

- Okimashi, M., Kitagawa, Y., Akutsu, K., Obana, H., Tanaka, Y. Rapid method for the determination of 180 pesticide residues in foods by gas chromatography/mass spectrometry and flame photometric detection. *J. Pesticide Sci.*, **30**, 368–377 (2005).
- Okimashi, M., Kitagawa, Y., Obana, H., Tanaka, Y., Yamagishi, Y., Sugitate, K., Saito, K., Kubota, M., Kanai, M., Rapid multiresidue method for the determination of more than 300 pesticide residues in food. *Food*, **1**, 101–110 (2007).
- Takatori, S., Okimashi, M., Okamoto, Y., Kitagawa, Y., Kakimoto, S., Murata, H., Sumimoto, T., Tanaka, Y. A rapid and easy multiresidue method for the determination of pesticide residues in vegetables, fruits, and cereals using liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *J. AOAC Int.*, **91**, 871–883 (2008).
- 北川陽子, 高取 聡, 福井直樹, 柿本 葉, 柿本幸子, 山本晃衣, 村田 弘, 住本建夫, 尾花裕孝. 輸入農産物中の残留農薬の検査結果—平成19年～平成21年—. 大阪府立公衆衛生研究所報告, **48**, 8–13 (2010).
- 福井直樹, 高取 聡, 北川陽子, 柿本 葉, 柿本幸子, 山本晃衣, 中辻直人, 村田 弘, 住本建夫, 尾花裕孝. 国産農産物中の残留農薬の検査結果—平成19年～平成21年—. 大阪府立公衆衛生研究所報告, **48**, 14–21 (2010).
- Anastassiades, M., Lehotay, S. J., Stajnbaher, D., Schenck, F. J. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce. *J. AOAC Int.*, **86**, 412–431 (2003).
- Brown, A. N., Cook, J. M., Hammack, W. T., Stepp, J. S., Pelt, J. V., Gerard, G. Analysis of pesticides residues in fresh produce using buffered acetonitrile extraction and aminopropyl cleanup with gas chromatography/triple quadrupole mass spectrometry, liquid chromatography/triple quadrupole mass spectrometry, gas chromatography/ion trap detector mass spectrometry, and GC with a halogen-specific detector. *J. AOAC Int.*, **94**, 931–941 (2011).
- 岩屋あまね, 下堂蘭栄子, 福司山郁恵, 榎元清美, 佐久間弘匡. 茶の残留農薬一斉分析における精製法の検討. 鹿児島県環境保健センター所報, **11**, 102–108 (2010).