

[原著]

残留農薬の多成分一斉分析法における6種農産物への適用

赤松 成基* 林 幸子 小林 直子 服部 涼子 竹中 麻希子 三橋 隆夫

Application of Multi-residue Analytical Method
to 6 Agricultural ProductsShigeki AKAMATSU*, Sachiko HAYASHI, Naoko KOBAYASHI, Ryoko HATTORI, Makiko TAKENAKA
and Takao MITSUHASHI*Life Science Division, Public Health Science Research Center, Hyogo Prefectural Institute of
Public Health and Consumer Sciences, 2-1-29, Arata-cho, Hyogo-ku, Kobe 652-0032, Japan*

The applicability of multi-residue analytical method for 293 pesticides (including metabolites) in 6 agricultural products was verified by GC/MS and LC/MS analysis. The samples spiked with pesticides at 0.01 µg/g or 0.1 µg/g were analyzed in two replicate on five separate days according to the guideline notified by the Japanese Ministry of Health, Labor and Welfare. The differences in selectivity, accuracy (recovery), and precision among agricultural products were discussed. The average percentage of acceptable pesticides in 6 products was 72 %.

I はじめに

2008年に県内で発生した中国製ギョウザ農薬混入事件を始めとした食の安全安心を脅かす事件が相次いでおり、消費者の食に関する関心が高くなっている。

食品中に残留する農薬等については、2006年からポジティブリスト制度が導入され、残留基準の設定されていない農薬についても、一律基準(0.01 ppm)を超えて残留する場合は違反品となる。当研究センターは、「食品等試験検査実施計画」に基づいて、現在303種類の農薬を対象に、秋山らが開発した多成分一斉分析法^{1,2)}を用いて行政検査を実施し、県内に流通する食品の安心安全の確保に貢献している。

一般に食品の試験法において、食品由来のマトリックスの試験結果への影響は、食品の種類によって異なることから、これらの違いによる回収率等の評価は必要と考

えられる。また、厚労省から「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」(以下、ガイドライン)が通知され³⁾、各試験機関において、試験法を適用しようとする食品毎に試験法の妥当性を評価することが求められている。

本研究では、代表的な食品としてとうもろこし、ブロッコリー、だいこん、じゃがいも、えだまめおよびグレープフルーツの6農産物を選択して、多成分一斉分析法の妥当性の評価をガイドラインに沿って実施し、食品の種類による試験結果の違いについて考察した。

II 材料と方法

1 ブランク試料

対象農薬が検出されないことを確認した、とうもろこし、ブロッコリー、だいこん、ばれいしょ、えだまめおよびグレープフルーツの6農産物を用いた。

2 対象農薬

本県生活衛生課策定の「食品等試験検査実施計画」に従い実施している303種類の農薬(代謝物を含む)のう

健康科学部

*別刷請求先：〒652-0032 神戸市兵庫区荒田町2-1-29
兵庫県立健康生活科学研究所 健康科学研究センター
健康科学部 赤松成基

ち、分析中に分解物を生成しないと考えられる 293 種類を対象とした (Supplemental Table 1). 測定機器別の内訳は、GC/MS で測定した農薬は 245 種類、LC/MS のポジティブイオンモードで測定したものは 105 種類、ネガティブイオンモードで測定したものは 23 種類であった。

3 試薬

アセトンおよびアセトニトリルは、和光純薬工業(株)製残留農薬試験用を用い、*n*-ヘキサンは、関東化学(株)製残留農薬試験用を用いた。LC/MS 分析には、アセトニトリルは Sigma-Aldrich 社製 LC/MS 用、酢酸アンモニウムは和光純薬工業(株)製試薬特級を用いた。その他の試薬は、試薬特級を用いた。

標準物質は、和光純薬工業(株)、関東化学(株)、Sigma-Aldrich 社、林純薬工業(株)、Dr.Ehrenstorfer 社の製品を用いた。各標準物質は、アセトン、メタノールまたは *n*-ヘキサンに溶解し、250 µg/mL に調整したものを標準原液として 4 °C で保管した。これらをアセトンで希釈して添加回収実験用の混合標準溶液を、さらにこの溶液をアセトン・*n*-ヘキサン (1:4) で希釈して GC/MS 用混合標準溶液を調製した。また、LC/MS 用混合標準溶液は、アセトニトリルに溶媒置換して調製した。内部標準物質として、トリフェニルリン酸 (TPP, 和光純薬工業(株)製)、および 1-エチル-3-フェニル尿素 (EPU, Frinton Laboratories 社製)を用い、それぞれ 5 µg/mL, 10 µg/mL となるように調製した。

固相抽出用ミニカラムは、オクタデシルシリル (ODS) カラムとして Isolute C18 (endcapped) 1 g (バイオタージ社製)を用い、アセトニトリル 10 mL および水 10 mL でコンディショニングを行った。また、第 1 級・2 級アミン (PSA) カラムは、Isolute PSA 200 mg (バイオタージ社製)を用いてアセトン・*n*-ヘキサン (1:1) 6 mL で調整した。

4 装置および測定条件

GC/MS 装置は、Agilent 社製 6890N 型ガスクロマトグラフおよび 5673 inert 型質量分析計を用いた。分析カラムは、Agilent 社製 HP-5MS (30 m×0.25 mm i.d. 膜厚 0.25 µm) を用いた。

LC/MS 装置は、液体クロマトグラフは Agilent 社製 1100 型、質量分析計は Agilent 社製 1100series SL 型を用いた。分析カラムは、Sigma-Aldrich 社製 Ascentis Express C18 (100 mm×3.0 mm, 2.7 µm) を用いた。その他の詳細な条件は、既報^{4,5)}のとおりである。また、GC/MS の定量解析には、(株)アイスティサイエンス製定

量解析ソフト COSMO を用いた。

5 試験溶液の調製

既報^{1,2)}に従い、試験溶液を調製した。Fig.1 に概要を示した。水分含量が低い試料であるとうもろこしおよびえだまめの場合には、アセトニトリル抽出前に水 5 mL を加えた。柑橘類のグレープフルーツには、中和のため酢酸ナトリウム 3 g を加えた。なお、試料には各農薬を 2 濃度レベル (試料中濃度として 0.01 µg/g および 0.1 µg/g) で添加した。また、マトリックス添加混合標準溶液は、各農産物のブランク試料の試験溶液を濃縮乾固し、GC/MS および LC/MS 用混合標準溶液で再溶解して調製した。妥当性評価を対象とした試験は、1 日 1 回 (各濃度 2 併行)、5 日間の枝分かかれ実験計画により実施した。

III 結果および考察

1 ブランク試料の選択

ガイドラインでは、妥当性評価を行う食品は、試験法を適用するものから選択することになっているため、ガイドラインで示された代表的な食品の種類の中から本県の収去検査で対象となることが比較的多い 6 食品を選択した。穀類からはとうもろこし、豆類はえだまめ、果実からはグレープフルーツを選択した。また、野菜は葉緑素を多く含むものとしてブロッコリー、イオウ化合物を含むものとしてだいこん、デンプンを多く含むものとしてばれいしょを選択した。

2 選択性

通常、GC/MS および LC/MS による分析では、各農薬のマススペクトルから強度の大きい特徴的なフラグメントイオンを複数選択し、それらのイオンクロマトグラムでのピークの相対強度比によって目的成分の確認を行っている (定性)。さらに、成分の定量には、原則最も強度の大きいピークを用いて、標準溶液と試料のピーク面積を比較して算出している。今回の調査においても、1 農薬につき強度の大きいピークを 1 種類選択し、選択性や添加回収率等を評価した。Supplemental Table 1 に GC/MS および LC/MS (ポジティブイオンモード、ネガティブイオンモード) による各農薬の保持時間、定量に用いたターゲットイオンを示した。

選択性では、ブランク試料を試験法に従って分析し、定量を妨害するピークがないことを確認した。判定ではブランク試料において 0.01 µg/g 相当の溶媒標準溶液のピーク面積の 1/3 を超えるピークがないことを確認した。Table 1 に、この基準を満たさなかった農薬数を記載し

た. 測定機器別に比較すると, 測定農薬数の多い GC/MS が LC/MS よりも選択性が劣る結果となった. しかし, これは本来 LC/MS で測定することが望ましい農薬 (ペンシクロン等) を LC/MS だけでなく GC/MS で測定していることが原因と考えられる. また LC/MS のネガテ

ィブイオンモードでは, クロマトグラム上で妨害ピークがほとんど観測されなかった. 食品別では, GC/MS ではだいこんやグレープフルーツ, 一方 LC/MS ではブロッコリーの妨害ピークの影響が大きいことが分かった.

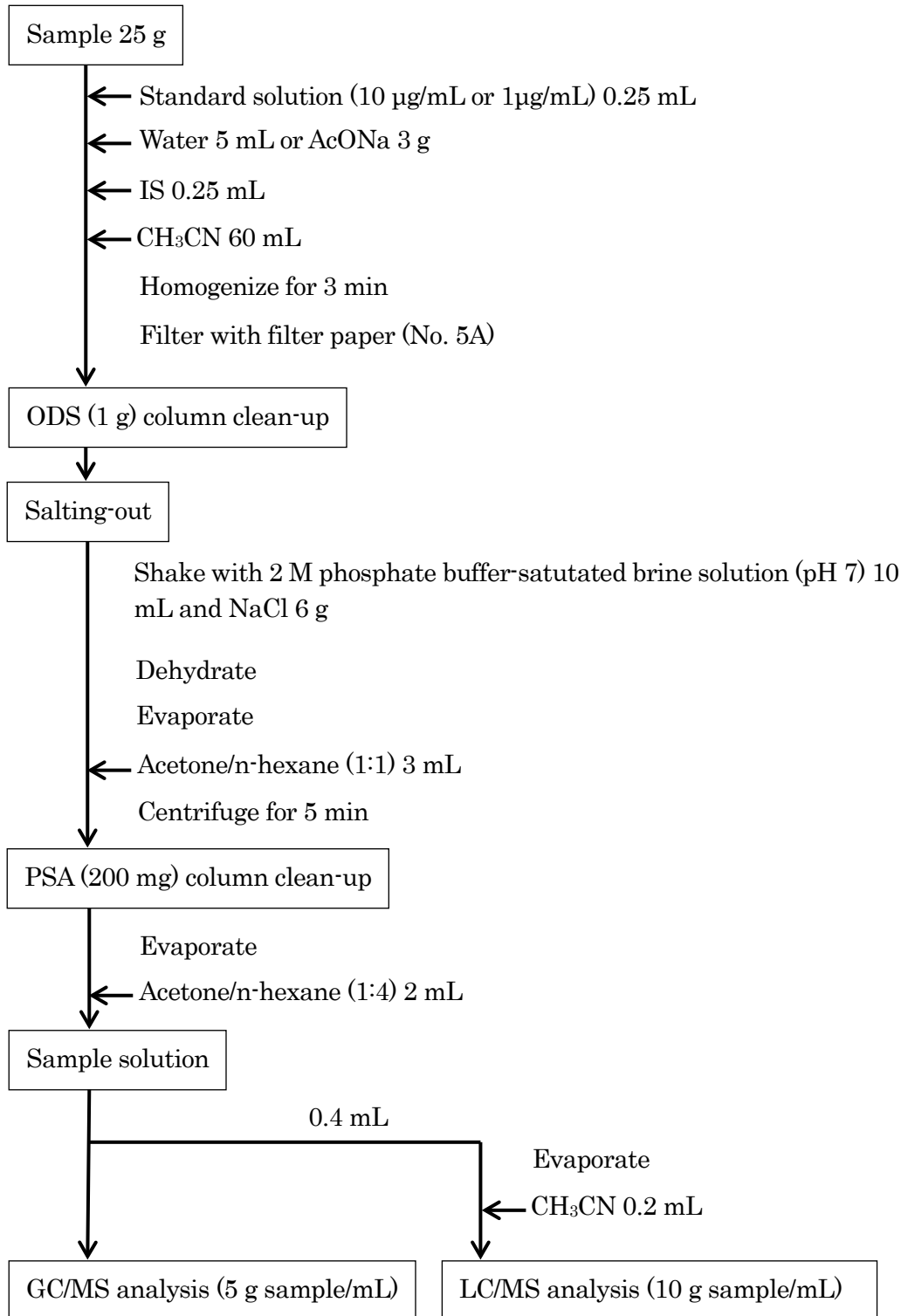


Fig.1 Sample preparation for multi-residue analysis

Table 1 Number of unacceptable pesticides for the selectivity

Food	GC/MS	LC/MS (positive)	LC/MS (negative)
Corn	31	7	0
Broccoli	33	10	1
Radish	60	6	0
Potato	27	0	0
Green soybeans	13	5	0
Grapefruit	70	7	1

The number of pesticides analyzed by GC/MS, LC/MS (positive ion mode), and LC/MS (positive ion mode) were 245, 105, and 23, respectively.

Table 2 The criteria of accuracy and precision

Spiked level ($\mu\text{g/g}$)	Accuracy (%)	Intraday precision (RSD%)	Interday precision (RSD%)
0.01	70-120	<25	<30
0.1	70-120	<15	<20

3 真度および精度

真度は、2 併行 5 日間の計 10 回の添加回収率の平均値を用いた。なお、ブランク試料から妨害ピークが検出された農薬については、添加試料の該当農薬のピーク面積から妨害ピーク面積を減算して回収率を求めた。精度は、枝分かれ実験計画に従って分析を行った結果、得られた回収率を一元配置の分散分析による解析を行い、併行精

度および室内精度を算出した。ガイドラインには、添加濃度ごとに真度および精度の目標値が示されており、0.01 $\mu\text{g/g}$ および 0.1 $\mu\text{g/g}$ については Table 2 のとおりである。

Table 3 にこの基準を満たした農薬数および測定対象農薬に対する割合（適合率）を示した。マトリックス添加混合標準溶液も含めた全食品の適合率の平均は、約 64%であったが、基準に適合した農薬数は、食品の種類によって大きく異なった。さらに、同じ食品であっても、測定機器によって適合率も異なり、食品由来のマトリックスの影響は測定機器間（GC/MS と LC/MS）でも異なっていた。全体的に見れば、0.01 $\mu\text{g/g}$ に比べ高濃度である 0.1 $\mu\text{g/g}$ を添加した試料については、要求される精度は厳しいものであるにも関わらず、基準に適合した農薬数は多かった。また、マトリックス添加混合標準溶液を用いた評価では、ほとんどの場合において基準に適合する農薬数は増加した。また、6 食品の適合率の平均を機器別で比較すると、0.01 $\mu\text{g/g}$ 添加試料では LC/MS（ネガティブ）が高く（67%）、0.1 $\mu\text{g/g}$ では GC/MS が高かった（75%）。

特筆すべき点として、えだまめの LC/MS（ネガティブ）において、0.1 $\mu\text{g/g}$ 添加試料の適合農薬数が溶媒およびマトリックス添加混合標準溶液のいずれも 1（テフルベンズロンのみ）となった。真度のみ適合した農薬数で判断すると、溶媒およびマトリックス添加標準溶液でそれぞれ 16 および 14 となったことから、えだまめの場合は、マトリックス由来物質の影響により測定値のばらつきが大きいと考えられる。また、えだまめの GC/MS

Table 3 The comparison of accuracy and precision among 6 agricultural products

Food	Number of acceptable pesticides ^{a)}											
	0.01 $\mu\text{g/g}$						0.1 $\mu\text{g/g}$					
	GC/MS		LC/MS (positive)		LC/MS (negative)		GC/MS		LC/MS (positive)		LC/MS (negative)	
Solvent ^{b)}	Matrix ^{c)}	Solvent	Matrix	Solvent	Matrix	Solvent	Matrix	Solvent	Matrix	Solvent	Matrix	
Corn	130(53)	125(51)	70(67)	71(68)	20(87)	21(91)	201(82)	203(83)	64(61)	77(73)	20(87)	18(78)
Broccoli	113(46)	181(74)	55(52)	56(53)	13(57)	15(65)	194(79)	196(80)	73(70)	72(69)	21(91)	22(96)
Radish	105(43)	144(59)	43(41)	49(47)	18(78)	17(74)	145(59)	181(74)	42(40)	67(64)	17(74)	22(96)
Potato	162(66)	168(69)	74(70)	72(69)	17(74)	18(78)	204(83)	209(85)	62(59)	78(74)	21(91)	23(100)
Green soybeans	174(71)	126(51)	50(48)	54(51)	10(43)	7(30)	188(77)	179(73)	56(53)	53(50)	1(4)	1(4)
Grapefruit	128(52)	128(52)	21(20)	36(34)	14(61)	15(65)	175(71)	175(71)	37(35)	51(49)	15(65)	15(65)

The figure in parentheses indicated the rate of acceptable pesticides in percentage terms.

^{a)} The pesticides met the criteria of both accuracy and precision

^{b)} Solvent standard

^{c)} Matrix standard

および LC/MS (ポジティブ) の結果は、他の食品と比べ顕著な差はないことから、人為的な要因は排除できるものと考えられた。

最後に、GC/MS と LC/MS のいずれかで、ガイドラインに適合した (選択性、真度および精度のすべて) 農薬数を 6 農産物で比較した。0.1 µg/g 添加試料を用いた 6 農産物の平均は、293 農薬のうち 212 農薬で、適合率は 72 % であった。最も少ないもので 168 農薬 (だいこん, 57%), 最も多いものは 243 農薬 (ばれいしょ, 83 %) であった。

IV 結 論

6 種類の代表的な農産物を用いて多成分一斉分析法の妥当性を評価し、食品マトリックスの違いによる選択性、真度および精度への影響について考察した。0.1 µg/g 添加試料のガイドラインに適合した農薬数の平均は、293 農薬のうち 212 農薬で、適合率は 72 % であった。今回の調査では、モニターイオンを全食品に共通する 1 種類を選択して実施したが、食品マトリックスの妨害ピークによっては、別のモニターイオンを選択する必要があると考えられる。また、農産物ごとに設定されている残留基準の多くは添加濃度の 0.1 µg/g よりも大きい値であることから、実際の収去検査ではさらに多くの農薬に適用できるものと推測される。今回得られたデータは食品衛生法に定められている規格基準への適合性について判断を行う試験の妥当性評価において有用である。

謝 辞

本調査の遂行にあたり、御協力いただきました健康福祉部生活消費局生活衛生課ならびに各健康福祉事務所の関係者の方々に深謝いたします。

文 献

- 1) 秋山由美:GC/MS, LC/MS を用いた農産物中の残留農薬の一斉分析法. 今月の農業, **51**, 50-55 (2007)
- 2) Y. Akiyama, N. Yoshioka and T. Matsuoka : “Pesticide Chemistry” ed. by H. Ohkawa, H. Miyagawa and P.W. Lee, Wiley-VCH, Weinheim, pp. 395-399, (2007)
- 3) 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 (2010)
- 4) 秋山由美, 松岡智郁, 吉岡直樹:農薬等 432 種の GC/MS 測定に用いる保持時間, モニターイオン等の分析情報. 兵庫県立健康環境科学研究センター紀要, **4**, 104-115 (2007)
- 5) 松岡智郁, 秋山由美, 吉岡直樹:農薬等 154 種の LC/MS 測定に用いる保持時間, モニターイオン等の分析情報. 兵庫県立健康環境科学研究センター紀要, **4**, 97-103 (2007)

[平成 26 年 3 月 25 日受理]

Supplemental Table 1 Parameters for the analyte by GC/MS and LC/MS analysis

Pesticide ^{a)}	GC/MS		LC/MS(positive)		LC/MS(negative)	
	R.T. ^{b)} (min)	Target ion (m/z)	R.T. ^{b)} (min)	Target ion (m/z)	R.T. ^{b)} (min)	Target ion (m/z)
2,4-D butoxyethyl	23.93	220				
2,4-D ethyl	12.11	175				
2,4-D isopropyl	12.58	175				
Acephate	8.27	136	1.00	184.1		
Acetamiprid	29.04	152	4.81	223.1		
Acetochlor	16.51	146.1				
Acrinathrin	31.28	181				
Alachlor	16.99	160.1				
Aldicarb	2.65	115.1	6.04	116.1		
Aldoxycarb			1.61	240.1		
Aldrin	18.60	262.8				
Ametryn	17.08	227.1				
Amisulbrom	32.81	228	14.02	467.8	13.95	359.0
Anilofos	29.81	226	12.73	368.0		
Atrazine	13.18	200.1				
Avermectin			16.24	895.0		
Azamethiphos	26.99	215	7.06	325.0		
Azinphos-ethyl	31.31	132	11.89	346.0		
Azinphos-methyl	30.24	160	10.19	132.2		
Azoxystrobin	36.05	344.1	10.70	404.1		
Benthiavalicarb-isopropyl	30.60	181				
BHC	13.30	180.9				
Bifenazate	29.39	300.2	11.33	198.2 ^{c)}		
Bifenthrin	29.39	181.1				
Bitertanol	31.83	170	11.52	338.2		
Bixafen	33.95	159	12.01	414.0		
Boscalid	33.31	140	10.92	343.0		
Bromacil	18.28	204.9			6.40	259.0
Bromobutide	16.25	119.1				
Bromophos	20.19	330.9				
Bromophos-ethyl	22.84	358.9				
Bromopropylate	29.19	340.9				
Bupirimate	25.21	273.1				
Buprofezin	24.95	172.1				
Butachlor	23.54	176.1				
Butamifos	23.92	286.1				
Cadusafos	11.93	158.9				
Captan	21.47	79				
Carbaryl	16.81	144	8.08	202.1		
Carbendazim			4.14	192.1		
Carbofuran	13.04	164.1	7.64	222.1		

Pesticide ^{a)}	GC/MS		LC/MS(positive)		LC/MS(negative)	
	R.T. ^{b)} (min)	Target ion (m/z)	R.T. ^{b)} (min)	Target ion (m/z)	R.T. ^{b)} (min)	Target ion (m/z)
Chlorantraniliprole					9.69	481.9
Chlordene	22.37	372.8				
Chlorfenapyr	25.70	59.1			14.58	346.9
Chlorfenvinphos	21.81	266.9				
Chlorfluazuron					15.45	538.0
Chlorpropham	11.21	127				
Chlorpyrifos	19.29	196.9				
Chlorpyrifos-methyl	16.57	285.9				
Chlorthal-dimethyl	19.52	300.9				
Chromafenozide			11.68	395.2		
Clethodim	26.73	164	9.84	360.1		
Clofentezine			13.20	303.0		
Clothianidin			3.77	250.0		
Coumaphos	32.31	362	13.13	363.0		
Cyanofenphos	27.31	157				
Cyanophos	13.77	243				
Cyazofamid					12.34	216.0
Cyenopyrafen	29.94	309.2	15.97	394.2		
Cyflufenamid	25.67	91.1				
Cyflumetofen	30.47	173	14.95	465.2		
Cyfluthrin	32.97	206				
Cyhalothrin	30.96	181.1				
Cypermethrin	33.41	181				
Cyproconazole	25.34	222				
Cyprodinil	20.70	224.1	12.08	226.1		
DDT	26.24	235				
Deltamethrin	35.59	181	16.64	523.0		
Demeton-S-methyl	10.74	88	7.02	89.2		
Diazinon	14.38	179.1				
Dichlofenthion	16.11	279				
Dichlorvos	6.60	109				
Diclocymet	22.85	277.1				
Dicloran	12.67	205.9				
Dicofol	29.37	139				
Dicrotophos	11.63	127	2.39	238.0		
Dieldrin	24.26	79.1				
Diethofencarb	19.13	267.1				
Difenoconazole	35.20	323				
Diflubenzuron					11.32	309.0
Dimethoate	12.76	87	4.53	230.0		
Dimethomorph	36.10	301				
Dimethylvinphos	19.22	295				
Dinotefuran			1.27	203.2		
Dioxathion	32.45	271				

Pesticide ^{a)}	GC/MS		LC/MS(positive)		LC/MS(negative)	
	R.T. ^{b)} (min)	Target ion (m/z)	R.T. ^{b)} (min)	Target ion (m/z)	R.T. ^{b)} (min)	Target ion (m/z)
Disulfoton	14.51	88				
Diuron			8.54	233.0		
Edifenphos	27.26	173				
Emamectin			15.58	886.5		
Endosulfan	22.96	240.8				
Endrin	25.19	262.8				
EPN	29.20	157				
Ethion	26.46	231				
Ethiprole					10.07	395.0
Ethofenprox	33.67	163.1				
Ethoprophos	10.96	157.9				
Ethoxazole	29.62	141				
Etrimfos	15.07	292.1				
Famoxadone	36.08	330.1			12.98	373.0
Fenamiphos	23.97	303.1				
Fenarimol	31.01	139				
Fenbuconazole	32.79	129	11.34	337.0		
Fenchlorphos	17.31	284.9				
Fenitrothion	18.07	277				
Fenobucarb	10.54	121.1	10.03	208.2		
Fenpropathrin	29.56	97.1				
Fenpyroximate			15.40	422.2		
Fensulfothion	26.03	293	8.89	309.0		
Fenthion	19.15	278				
Fenvalerate	34.53	125				
Ferimzone	22.62	239.1	8.96	255.2		
Fipronil	22.08	366.9				
Flonicamid	10.51	174			2.92	228.0
Fluacrypyrim	27.18	145	13.70	427.1		
Fluazifop-butyl	25.79	282.1				
Flubendiamide					12.39	680.8
Fludioxonil	24.48	248			10.23	247.2
Flufenoxuron					14.98	487.0
Fluometuron					8.12	231.1
Fluopicolid	27.94	209				
Fluquinconazole	32.26	340				
Flusilazole	25.02	233				
Flutolanil	24.17	173	11.65	324.1		
Flutriafol	23.53	123	8.25	302.0		
Fluvalinate	34.89	250				
Formothion	15.52	125				
Fosthiazate	20.24	195	8.24	284.1		
Fthalide	19.90	242.9				
Heptachlor	16.80	271.8				

Pesticide ^{a)}	GC/MS		LC/MS(positive)		LC/MS(negative)	
	R.T. ^{b)} (min)	Target ion (m/z)	R.T. ^{b)} (min)	Target ion (m/z)	R.T. ^{b)} (min)	Target ion (m/z)
Hexachlorobenzene	12.52	283.8				
Hexaconazole	23.88	214				
Imibenconazole	36.99	125			13.78	409.0
Imicyafos	30.49	138.1	6.32	305.2		
Imidacloprid			4.22	256.0		
Indoxacarb	35.55	150	13.82	528.0		
Iprobenfos	15.33	204				
Isazophos	14.97	161				
Isocarbophos	19.68	136				
Isofenphos	21.83	213				
Isofenphos-methyl	20.97	199				
Isoprocarb	9.50	121.1	8.88	194.1		
Isoprothiolane	24.26	162				
Isotianil	27.64	179.9			10.87	295.9
Isoxathion	25.39	105				
Kresoxim-methyl	25.30	116				
Lenacil	27.39	153				
Lepimectin			17.25	523.3		
Linuron			10.19	249.0		
Lufenuron					14.41	509.0
Malathion	18.80	173.1				
Mandipropamid			10.96	412.0		
MCPA ethyl	10.84	228.1				
Mecarbam	21.95	131	12.16	330.0		
Mepanipyrim	23.42	222.1	11.22	224.1		
Mepronil	26.75	119				
Metaflumizone					14.41	505.0
Metalaxyl	17.32	206.1	8.54	280.1		
Metaldehyde	4.88	89.1				
Methacrifos	9.01	125				
Methamidophos	6.45	94	0.99	142.1		
Methidathion	22.59	145				
Methomyl			2.10	163.1		
Methoxyfenozone			11.38	313.1		
Metolachlor	18.95	162.1				
Mevinphos	8.17	127				
Molinate	9.51	126.1				
Monocrotophos	11.87	127	1.81	224.1		
Myclobutanil	24.85	179	10.59	289.0		
Naled	11.39	109				
Naphthalophos			9.73	350.0		
Nitenpyram			1.72	271.1		
Nonachlor	26.19	408.8				
Novaluron					13.75	491.1

Pesticide ^{a)}	GC/MS		LC/MS(positive)		LC/MS(negative)	
	R.T. ^{b)} (min)	Target ion (m/z)	R.T. ^{b)} (min)	Target ion (m/z)	R.T. ^{b)} (min)	Target ion (m/z)
Omethoate	10.35	156	1.06	214.0		
Oryastrobin	30.16	116.1				
Oryzalin					11.55	345.1
Oxadiazon	24.81	174.9				
Oxadixyl	26.37	163.1	6.72	279.1		
Oxamyl	3.44	98.1	1.77	237.1		
Oxaziclomefone			14.63	376.1		
Oxpoconazole fumarate	32.30	294.2	11.77	294.0		
Oxydemeton- methyl			1.51	247.0		
Paclobutrazol	22.87	236	9.82	294.2		
Parathion	19.33	291				
Parathion-methyl	16.56	263				
Pencycuron	11.80	125	13.36	329.1		
Pendimethalin	21.17	252.1				
Penthiopyrad	26.52	177			12.59	358.1
Permethrin	32.16	183.1				
Phenothrin	30.15	123.1				
Phenthoate	21.95	273.9				
Phorate	12.05	75				
Phosalone	30.27	182				
Phosmet	29.07	160				
Phosphamidon	14.44	127				
Phoxim			13.44	299.1		
Piperonyl butoxide	28.42	176.1				
Piperophos	29.41	320.1				
Pirimicarb	15.61	166.1	8.06	239.2		
Pirimiphos-methyl	18.28	290				
Pretilachlor	24.51	238.1				
Prochloraz	32.36	180.1	11.95	376.0		
Procymidone	22.23	283				
Profenofos	24.29	207.9				
Prometryn	17.30	241.1				
Propamocarb	7.79	58.1	1.98	189.2		
Propaphos	22.91	220				
Propargite	28.22	135.1	15.71	368.2		
Propiconazol	27.65	172.9	11.85	342.0		
Prosulfocarb	17.55	128.1				
Prothiofos	24.12	266.9				
Pymetrozin	24.15	98	1.38	218.1		
Pyraclufos	31.43	360				
Pyraclonil	31.60	279.1				
Pyraclostrobin			13.11	388.1		
Pyrazophos	31.26	221.1				
Pyrethrine	27.16	123.1	15.84	329.2		

Pesticide ^{a)}	GC/MS		LC/MS(positive)		LC/MS(negative)	
	R.T. ^{b)} (min)	Target ion (m/z)	R.T. ^{b)} (min)	Target ion (m/z)	R.T. ^{b)} (min)	Target ion (m/z)
Pyridaben	32.14	147.1				
Pyridalyl	33.76	204	18.30	492.0		
Pyridaphenthion	29.06	340				
Pyrifluquinazone			10.68	465.0		
Pyrimethanil	14.11	198.1				
Pyriproxyfen	30.44	136.1				
Pyroquilon	13.86	173.1	6.17	174.1		
Quinalphos	21.88	146				
Quinoxifen	27.26	237				
Salithion	11.66	216				
Silafluofen	33.88	179.1				
Simazine	12.95	201.1	6.64	202.1		
Simetryn	16.79	213.1	8.02	214.1		
Spiromesifen	28.92	272.1	16.27	273.2		
Spirotetramat	32.87	373.2	10.35	374.2		
Sulprophos	26.83	322				
TCMTB	23.50	180				
Tebuconazole	27.98	250				
Tebufenozide	31.21	133	12.21	297.2		
Tebufenpyrad	29.63	318.1				
Teflubenzuron					13.45	379.0
Tefluthrin	14.94	177				
Terbufos	13.78	231				
Terbuthylazine	13.78	214.1				
Tetrachlorvinphos	23.29	328.9				
Tetraconazole	19.94	336.1				
Thiacloprid	34.21	101	5.86	253.0		
Thiamethoxam	20.24	182	2.77	292.0		
Thifluzamide	25.27	194				
Thiobencarb	18.62	100.1				
Thiocyclam	9.01	71.1				
Thiometon	12.45	88				
Tolclofos- methyl	16.79	265				
Tolfenpyrad	36.18	383.1				
Tralomethrin			16.80	682.7		
Triadimefon	19.47	208	10.84	294.2		
Triadimenol	22.34	112	9.75	296.2		
Triazophos	26.94	161				
Tribuphos	24.52	169				
Trichlorfon	8.57	109	3.46	257.0		
Tricyclazole	24.00	189	4.99	190.1		
Trifloxystrobin	27.81	116				
Triflumizole	22.60	278	12.93	346.1		
Trifluralin	11.68	306.1				

Pesticide ^{a)}	GC/MS		LC/MS(positive)		LC/MS(negative)	
	R.T. ^{b)} (min)	Target ion (m/z)	R.T. ^{b)} (min)	Target ion (m/z)	R.T. ^{b)} (min)	Target ion (m/z)
Vamidothion	23.09	87.1	3.66	288.1		
[Metabolite]						
3-Hydroxycarbofuran			4.05	255.1		
Aldicarb-sulfoxide			1.11	207.1		
Bromobutide-debromo	11.98	119.2				
Captafol,Captan met.	8.77	151.1				
Chlorpyrifos-oxon	19.08	269.9				
DDD	26.14	235				
DDE	24.40	246				
Disulfoton sulfone	23.27	213				
Emamectin amino			14.50	872.2		
Emamectin formyl-amino			14.87	922.3		
Emamectin N-methylformyl-amino			16.15	896.3		
Endosulfan-sulfate	27.26	228.9				
Fenitrothion-oxon	16.15	244				
Fenthion-oxon	17.42	262.1				
Flonicamid met.(TFNA-AM)	7.14	190				
Heptachlor-Epoxide	20.92	352.8				
Imibenconazole met.(2,4-Dichloroaniline)	7.30	161				
Imibenconazole-desbenzyl	24.81	83.1			6.59	269.0
Iprodione met.	30.02	329				
Isofenphos-oxon	19.84	229				
Mepanipirym met.			8.19	244.2		
Methomyl oxime	5.07	105				
Oxpoconazole met.(4,4-Dimethyl-2-oxazolidinone)	5.95	100	1.29	116.1		
Oxpoconazole-formyl			11.86	339.1		
Pyrifluquinazon(met.B)			9.91	423.1		
Sulprophos-oxon	25.07	306.1				
Teclotalam met. (imide)	36.41	393.9				
Thiacloprid-amide			4.02	271.1		
Thiophanate met.(EBC)			5.52	206.0		
Triflumizole met.	13.38	167	11.21	294.9		
Vamidothion sulfone			2.05	320.0		
[Internal standard]						
Triphenylphosphate	28.25	326.1	12.65	327.1		
Ethylphenylurea			4.51	165.1	4.50	223.2

The number of pesticides analyzed by GC/MS, LC/MS (negative ion mode), and LC/MS (positive ion mode) were 245, 105, and 23, respectively.

^{a)} Met. means metabolite.

^{b)} R.T. means retention time.

^{c)} 200 V (flagmentor voltage); the others were 100 V for LC/MS analysis.

