

伴創一郎*, 並河幹夫*, 出口夫美子**, 和田好生***, 折戸太一*, 伴埜行則*, 川上雅弘*

Validation on Simultaneous Determination of Pesticide Residues in Agricultural Products by Modified QuEChERS Method

Soichiro BAN, Mikio NAMIKAWA, Fumiko DEGUCHI, Yoshio WADA, Taichi ORITO, Yukinori BANNO, Masahiro KAWAKAMI

Abstract

We report the development and validation for the determination of 333 pesticides by GC/MS and 111 pesticides by LC/MS in agricultural products according to a multi-residue screening method under the guideline of Ministry of Health, Labor and Welfare of Japan. The method is based on modified QuEChERS method. The procedure involved the extraction of 10g sample with 10ml acetonitrile, followed by a salting-out step with anhydrous MgSO₄ and NaCl. Sediment and water were removed by centrifugation. After salting-out step, the acetonitrile layer was cleaned with ODS and GCB/PSA SPE cartridge. Pesticides were fortified at 0.01–0.1 μg/g in spinach, orange, and carrot matrixes. By GC/MS analysis, 269 pesticides showed satisfactory mean recoveries (70–120%), repeatability (<15RSD% at 0.1ppm, <25RSD% at 0.01ppm), and reproducibility (<20RSD% at 0.1ppm, <30RSD% at 0.01ppm) in all matrixes. On the other hand, 66 pesticides showed satisfactory mean recoveries (70–120%), repeatability (<15RSD% at 0.1ppm, <25RSD% at 0.01ppm), and reproducibility (<20RSD% at 0.1ppm, <30RSD% at 0.01ppm) in all matrixes by LC/MS analysis.

Key Words

pesticide residue 残留農薬, Validation 妥当性評価, QuEChERS method QuEChERS 法, GC/MS ガスクロマトグラフ/質量分析法, LC/MS 液体クロマトグラフ/質量分析法

1 はじめに

QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe) 法⁽¹⁾は、2003年にAnastassiadesらにより発表された残留農薬分析の前処理方法であり、ポリプロピレン製遠心管中でアセトニトリル抽出、塩析、脱水を同時に行い、遠心分離して得られた試料抽出液に固相抽出に用いられている充填剤を直接混合して精製する分散固相抽出(dispersive SPE)を行う迅速簡易な残留農薬分析法である。使用する実験器具や溶媒使用量が少なく、アセフェートやメタミドホス等の極性の高い農薬の回収が可能であるという利点がある。

欧州や米国では、食品に含まれる残留農薬の分析に広く利用されてきている。日本国内でも普及しつつあり、QuEChERS法を活用した残留農薬分析法⁽²⁾⁽³⁾が報告されている。

当研究所では、当初、揮発性が高く、エバポレーター等の濃縮操作で回収率が低下しやすい農薬について QuEChERS法の適用を検討した。⁽⁴⁾その後、平成20年1月の中国産冷凍餃子メタミドホス混入事件発生後の、冷凍加工食品の残留農薬検査の

実施にあたり、有機リン系農薬を対象に、より精製効果を高め、濃縮率の高い試験液を得ることを目的として、QuEChERS法を改良し、遠心分離後の抽出液を、C18 ミニカラム、EnviCarb II/PSA ミニカラムを用いた固相抽出法で精製する方法⁽⁵⁾⁽⁶⁾を検討してきた。(以下 QuEChERS 改良法と記す。)

平成19年11月の厚生労働省通知により食品中に残留する農薬、飼料添加物及び動物用医薬品に関する試験法についての妥当性評価ガイドライン⁽⁷⁾が示され、通知試験法以外の方法によって試験を実施する場合に、このガイドラインの基準に適合している試験法であることを各分析機関が評価することが求められることとなった。

今回、QuEChERS改良法について、農産物を対象に平成19年11月15日の厚生労働省通知の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準拠する方法で妥当性評価を実施し、農作物中の残留農薬一斉分析法として使用可能であるか検討したので報告する。

2 方法

(1) 試料

京都市内に流通していた、ほうれんそう、オレンジ、にんじんを添加回収試験用試料とした。

* 京都市衛生環境研究所 生活衛生部門

** 京都市衛生環境研究所 環境部門

*** 山科区役所 保健部

(2) 対象農薬及び標準物質

GC/MS 測定農薬は表 1 に示す 333 農薬 380 成分, LC/MS 測定農薬は表 2 に示す 111 農薬 119 成分を検討対象とした。GC/MS 測定農薬については, 林純薬工業製の混合標準溶液, PL2005 農薬 GC/MS MIX1~7, 各 20 μ g/mL, 和光純薬製の混合標準溶液 PL-11-1 (20 μ g/mL) を用いた。LC/MS 測定農薬については, 関東化学製 農薬混合溶液 53, 54, 58 各 10 μ g/mL を用いた。

測定対象農薬のうち市販の混合標準溶液に含まれないものについては, 標準品から 1000 μ g/mL 溶液を調製し, 希釈, 混合して 10 μ g/mL 混合標準溶液を調製し, 添加回収試験に用いた。

GC/MS 測定では 8 種類のサロゲート物質 (α -HCH-d6, pp'-DDD-d4, pp'-DDE-d4, MEP-d6, chlopyrifos-d10, EPN-d5, esfenvalerate-d7, thiobencarb-d10) の混合液を作成し, 内標準物質として使用した。

(3) 試薬

アセトニトリル及びトルエンは残留農薬分析用を用いた。硫酸マグネシウム, 塩化ナトリウム, クエン酸三ナトリウム 2 水和物, クエン酸水素二ナトリウム 1.5 水和物は SUPELCO 社製のものを用いた。

オクタデシルシリル化シリカゲルミニカラムには, VARIAN 社製の Mega Bond Elute C18(1g/6mL), 活性炭/エチレンジアミン-N-プロピルシリル化シリカゲルミニカラムには, SUPELCO 社製の Envicarb II/PSA (500mg/500mg) を用いた。

(4) 装置

ア ガスクロマトグラフ/質量分析計 (GC/MS)

GC は, ThermoQuest 社製 TRACE GC Ultra を, 質量分析計は同社製 PolarisQ を使用した。測定条件は以下のとおりである。

GC カラム: 関東化学製 ENV-5MS (30m, 0.25mm id, 膜厚 0.25 μ m),

カラム温度:

50°C(1min)-20°C/min-150°C-10°C/min-300°C(7min)

注入口温度: 50°C(0.1min)-14.5°C/sec-260°C(5min)

キャリアガス: He 1ml/min

イオン源温度: 230°C

イオン化法: EI

注入方法: PTVsplitless 注入法, splitlesstime3min

splitless flow 50mL/min

注入量: 1 μ L

測定: SCAN :m/z=50-500

測定農薬: 表 1 に示す。

イ 液体クロマトグラフ/質量分析計 (LC/MS/MS)

LC 部

装置: Agilent 1100 Series (Agilent)

カラム: Inertsil ODS-3 (2.1mm \times 150mm)

カラム温度: 40°C

移動相: A 液 0.5%酢酸水溶液, B 液アセトニトリル

グラジエント:

(B 液): 15% (20min)-95% (10min)

流速: 0.2mL/min

注入量: 5 μ L

MS 部

装置: LCQ DECA (ThermoQuest)

イオン化法: エレクトロスプレーイオン化(ESI)法

Spray Voltage: 5kV

Capillary Temp.: 300°C

測定農薬: 表 2 に示す。LC/MS/MS のプレカークーサーイオンや コリジョンエナジーの条件については, 既報参照。⁽⁸⁾⁽⁹⁾

(5) 試験溶液の調製

試験溶液の調製は, 図 1 のフローチャートに従って行った。細切均一化した試料 10 g をキャップ付きポリプロピレン製 50ml 容遠心管に採取した。内標準のサロゲート物質 (α -HCH-d6, pp'-DDD-d4, pp'-DDE-d4, MEP-d6, chlopyrifos-d10, EPN-d5, esfenvalerate-d7, thiobencarb-d10) を各 1 μ g 添加後, アセトニトリル 10ml を加え, ultra turrax で 1 分間攪拌抽出した。

これに無水硫酸マグネシウム 4g, 塩化ナトリウム 1g, クエン酸三ナトリウム 2 水和物 1g, クエン酸水素二ナトリウム 1.5 水和物 0.5g を加え, 1 分間激しく振とうした。その後, 4000rpm, で 5 分間遠心分離した。C18 ミニカラム (1g) をアセトニトリル 10ml でコンディショニングし, 遠心分離後のアセトニトリル層 5ml を負荷し, アセトニトリル 25ml で溶出した。溶出液を窒素気流下で約 5ml まで濃縮した。

ENVI-Carb II/PSA (500mg/500mg) カラムをアセトニトリル/トルエン (3:1) 混液 10ml でコンディショニングし, 濃縮したアセトニトリル層を負荷後, アセトニトリル/トルエン (3:1) 混液 25ml で溶出した。

溶出液を 40°C 窒素気流下で濃縮した後, アセトニトリル 1ml で定容し GC/MS 用試験溶液 (5g 試料/mL) とした。また, GC/MS 用試験溶液を 200 μ L とり, アセトニトリルを 300 μ L 加えて 2.5 倍に希釈し, LC/MS 用試験溶液 (2g 試料/mL) とした。

(6) 枝分かれ試験によるバリデーション

枝分かれ試験は, ほうれんそう, オレンジについては, 分

析者1名が添加試料を1日2回、5日間分析する実験計画、にんじんについては、分析者1名が添加試料を1日2回、3日間分析する実験計画で行った。
 添加濃度は、ほうれんそう、オレンジは、0.1ppm、にんじんについては、高濃度0.1ppm、低濃度0.01ppmの2種類の濃度で行った。

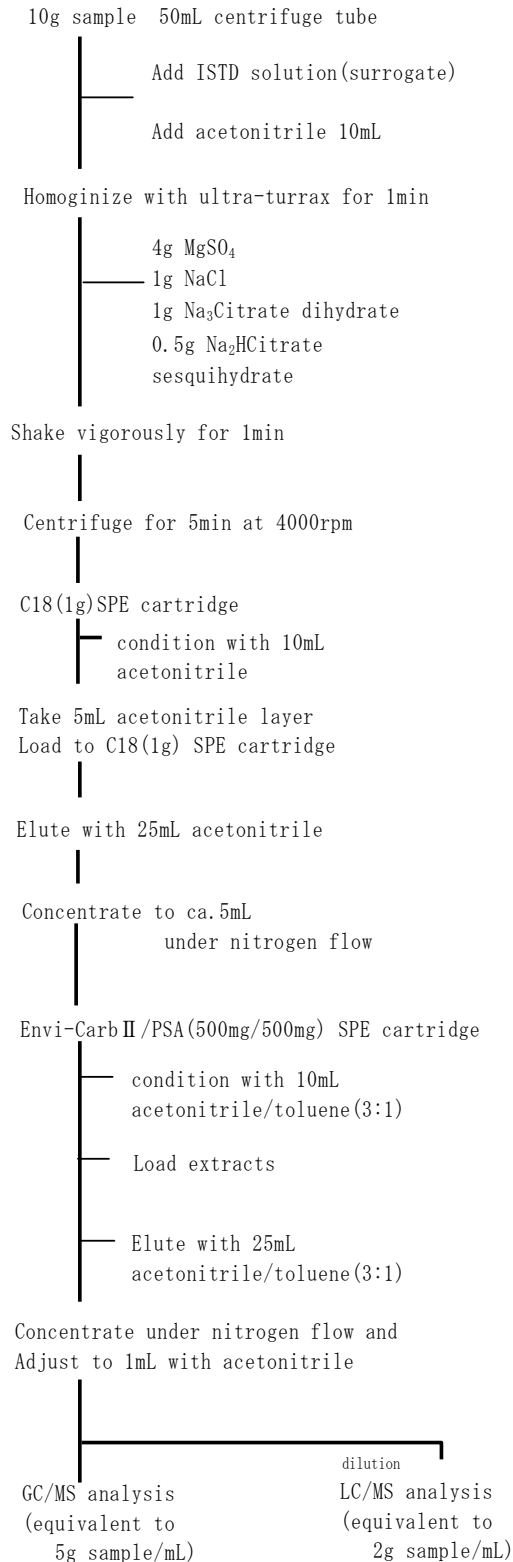


図1 extraction procedure schematical

3 結果及び考察

(1) 内部標準物質(サロゲート)の使用

GC/MS 測定農薬については、マトリックス効果の補正、試料調製での損失の補正による定量性の改善を目的として、有機塩素系(α-HCH-d6, pp'-DDD-d4, pp'-DDE-d4), 有機リン系(MEP-d6, chlopyriphos-d10, EPN-d5) ピレスロイド系(esfenvalerate-d7), カルバメート系(thiobencarb-d10)の計8種類のサロゲート物質を内標準として使用した。農薬ごとに、溶媒標準とマトリックス添加標準のピーク面積比を比較し、最も効果的にマトリックス効果を補正できると考えられる内標準物質を適宜選択し定量に使用した。ガイドラインでは、サロゲート物質を用いる場合、サロゲートの回収率が40%以上であることを確認することとしている。今回使用した内標準物質の回収率は、α-HCH-d6が70~80%前後であり、他の7物質については90%以上であり、条件を満たしていた。サロゲートによるマトリックス効果補正の例として図2に、にんじんマトリックス中の azoxystrobin の例を示す。azoxystrobin 溶媒標準 0.5 μg/mL とマトリックス添加 azoxystrobin 0.5 μg/mL 標準(試料マトリックス濃度 5g/mL, サロゲート物質濃度 0.5 μg/mL)を測定したところ、マトリックス添加標準の溶媒標準面積に対する面積比は 234.41%となった。8種類のサロゲート物質のうち内標として EPN-d5 を選択して内標準法で定量した場合、マトリックス添加標準の溶媒標準に対する面積/内標比は 95.23%となり、マトリックスの影響を抑えることができた。

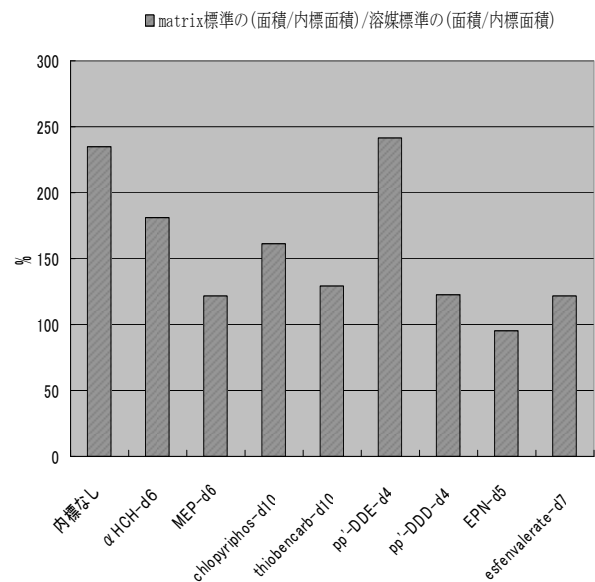


図2 サロゲート(内標)によるazoxystrobinのmatrix効果の補正

(2) 選択性

内部標準物質分析対象のブランク試料(ほうれんそう, オレンジ, にんじん)について分析を行い, 定量を妨害するピークの有無を確認した。GC/MS 測定農薬ではオレンジの pyrifenoXZ について, LC/MS 測定農薬ではオレンジの flumioxazin について定量を妨害するピークが認められた。⁴⁰⁾

(3) 真度(回収率)

ガイドラインにおける真度(回収率)の目標値は, 平均回収率 70~120%である。回収率の算出にあたり, 各農産物のブランク試料より, マトリックス添加標準液(試料濃度 GC/MS:5g/mL, LC/MS:2g/mL)を調製して定量を行った。表 1 に GC/MS 測定農薬の平均回収率, 表 2 に LC/MS 測定農薬の平均回収率を示す。

GC/MS 測定農薬で平均回収率がガイドラインの目標値の 70~120%を満たしていた農薬数は, ほうれんそうで, 358 成分 313 農薬, オレンジで 368 成分 323 農薬, にんじんでは, 添加濃度 0.1ppm で 355 成分 310 農薬, 添加濃度 0.01ppm で 339 成分 294 農薬であった。

ほうれんそう, オレンジ, にんじん 0.1ppm 添加及びにんじん 0.01ppm 添加の全てで, 平均回収率 70%以上 120%未満の条件を満たさなかった農薬は, amitraz, chinomethionate, cyromazin, ditalimfos, etoxazole_metabolite の 5 農薬であった。

このうち, chinomethionate は, ENVI-Carb II/PSA への吸着が低回収率の原因であると考えられた。

図 3 に GC/MS 測定農薬の平均回収率の分布を示す。

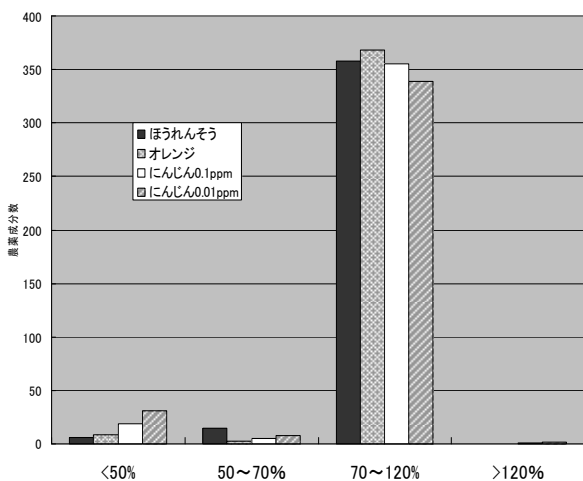


図3 GC/MS測定農薬の平均回収率

LC/MS 測定農薬で, 平均回収率がガイドラインの目標値の 70~120%を満たしていた農薬数は, ほうれんそうでは, 108 成分 101 農薬, オレンジでは 107 成分 99 農薬, にんじんでは添加濃度 0.1ppm で 109 成分 101 農薬, 添加濃度 0.01ppm

で 105 成分 98 農薬であった。ほうれんそう, オレンジ, にんじん 0.1ppm 添加及びにんじん 0.01ppm 添加の全てで, 回収率が 70%以上 120%未満の条件を満たしていなかった農薬は, alanycarb, benzobicyclon, cycloxydim, inabenfide, hydramethylnon, tralkoxydim の 6 農薬であった。図 4 に LC/MS 測定農薬の平均回収率の分布を示す。

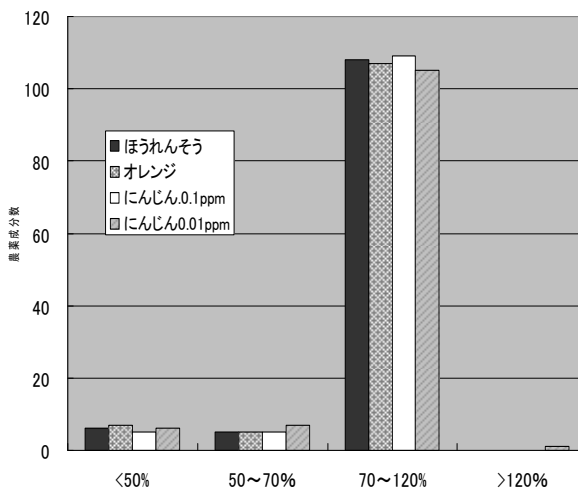


図4 LC/MS測定農薬の平均回収率

(4) 精度

ガイドラインにおける目標値は, 添加濃度 0.1ppm の場合併行精度 15%未満及び室内精度 20%未満であり, 添加濃度 0.01ppm の場合併行精度 25%未満及び室内精度 30%未満である。表計算ソフトにより, 一元配置の分散分析による解析を行い, 併行精度及び室内精度を算出した。

表 1 に GC/MS 測定農薬の併行精度及び室内精度, 表 2 に LC/MS 測定農薬の併行精度及び室内精度を示す。

GC/MS 測定農薬で, 平均回収率が 70~120%の条件を満たしかつ, 併行精度及び室内精度がガイドラインの目標値に適合した農薬は, ほうれんそうでは 341 成分 299 農薬, オレンジでは 349 成分 304 農薬, にんじんでは添加濃度 0.1ppm で 348 成分 303 農薬, 添加濃度 0.01ppm で 326 成分 283 農薬であった。ほうれんそう, オレンジ, にんじん 0.1ppm 添加及びにんじん 0.01ppm 添加の全てで, ガイドラインの目標値に適合していた農薬は, 310 成分 269 農薬であった。併行精度が不適合であった農薬成分数は, ほうれんそうでは 17 成分, オレンジでは 23 成分, にんじんでは添加濃度 0.1ppm で 21 成分, 添加濃度 0.01ppm で 33 成分であった。室内精度が不適合であった農薬成分数は, ほうれんそうでは 34 成分, オレンジでは 29 成分, にんじんでは, 添加濃度 0.1ppm で 29 成分, 添加濃度 0.01ppm 添で 49 成分であった。

chlorotalonil, captan, captafol, diclofluanid, tolyfluan

id等の、N-トリハロメチルチオ系殺菌剤は、植物成分に含まれるSH基との反応で、トリハロメチルチオ基が脱離し、分解することが知られている。これらの、マトリックスの影響を受けやすく前処理中に分解しやすい農薬の回収率についてはバラツキが大きくなり、併行精度、室内精度ともに、大きくなる傾向が見られた。

LC/MS測定農薬で、平均回収率が70~120%の条件を満たしかつ、併行精度、室内精度がガイドラインの目標値に適合した農薬は、ほうれんそうでは105成分98農薬、オレンジでは99成分92農薬、にんじんでは、添加濃度0.1ppmで99成分93農薬、添加濃度0.01ppmで85成分79農薬であった。ほうれんそう、オレンジ、にんじん0.1ppm添加及びにんじん0.01ppm添加の全てで、ガイドラインの目標値に適合していた農薬成分は71成分66農薬であった。併行精度が不適合であった農薬成分数は、ほうれんそうでは14成分、オレンジでは19成分、にんじんでは添加濃度0.1ppmで16成分、添加濃度0.01ppmで13成分であった。室内精度が不適合であった農薬成分数は、ほうれんそうでは17成分、オレンジでは20成分、にんじんでは添加濃度0.1ppmで20成分、添加濃度0.01ppmで19成分であった。

GC/MS測定農薬、LC/MS測定農薬ともに、併行精度に比べて、室内精度が不適合となる農薬成分数が多い傾向が見られた。室内精度は、日間(グループ間)の数値のバラツキの影響を受けるが、インサート管やカラム等の汚れ等による、測定機器の測定感度の変動により、とくに感度の悪い農薬において、日間での測定値のバラツキが大きくなったためであると考えられた。

(5) 定量限界

一律基準値0.01ppmに相当する濃度の標準溶液(GC/MSでは0.05 μ g/mL, LC/MSでは0.02 μ g/mL)を測定し、感度を確認した。

GC/MS測定農薬で、S/N比が10未満だった農薬は、azinphos_ethyl, benfuracarb, cafenstrole, captafol, captan, carbetamide, coumaphos, deltamethrin, dialifos, dinoseb, dinoterb, etobenzanid_metabolite, fluthiacet-methyl, indoxacarb_mp, iprodion, isoxathion_oxon, mcpb, Naled(Dibrom), oxpoconazolefumarate ,oxyfluorfen, pyrethrins_1 ,pyrethrins_2, thiocyclam, trichlamide の24成分であった。

LC/MS測定農薬で、S/N比が10未満だった農薬は、dithianon, famoxadone, methiocarb_sulphone, methomyl, thiodicarb の5成分であった。

他の農薬については、S/N比10以上であった。

4 まとめ

QuEChERS法を改良し、遠心分離後の抽出液を、C18ミニカラム、EnviCarb II/PSAミニカラムを用いた固相抽出法で精製する方法について、ガイドラインによる枝分かかれ試験を実施し、分析法の妥当性を評価した。

GC/MS測定農薬333農薬380成分、LC/MS測定農薬111農薬119成分について、ほうれんそう(添加濃度0.1ppm)、オレンジ(添加濃度0.1ppm)、にんじん(添加濃度0.1ppm, 0.01ppm)の3種類の農作物で添加回収試験を実施した結果、全ての添加試料で、ガイドラインの目標値に適合していた農薬成分は、GC/MS測定農薬で310成分269農薬、LC/MS測定農薬で71成分66農薬であった。

本試験法は、溶媒の使用量を削減でき、窒素気流下の濃縮により、同時に多検体処理可能で、使用器具も少ないため迅速な前処理が可能であり、dichlorvosやEPTCなど揮発しやすい農薬や、methamidophos等の極性が高い農薬についても良好な結果が得られたことから、農産物中の残留農薬の一斉分析試験法として有用であると考えられた。添加対象となる農産物のマトリックスによって、適合農薬数が異なる結果となったことから、今後も他の農作物に対して、枝分かかれ試験を実施し、バリデーションを行っていくことが望ましいと考えられた。

5 参考文献

- (1) M. Anastassiades, S. J. Lehotray, et al, AOAC Int., 86, 412-431 (2003)
- (2) M. Okihashi, Y. Kitagawa, et al, J Pesticide Sci., 30, 368-377 (2005)
- (3) M. Okihashi, Y. Kitagawa, et al, Food 1, 101-110 (2007)
- (4) 京都市衛生公害研究所年報, 73, 133-141 (2007)
- (5) 京都市衛生公害研究所年報, 74, 121-127 (2008)
- (6) 伴創一郎他, 第45回全国衛生化学技術協議会年会講演集 2008
- (7) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知, 食安発第1115001号, 平成19年11月15日
- (8) 京都市衛生公害研究所年報, 68, 90-100 (2002)
- (9) 京都市衛生公害研究所年報, 72, 105-115 (2006)
- (10) 京都市衛生公害研究所年報, 71, 99-104 (2005)

表1 Recoveries of fortified pesticides monitored by GC/MS

Pesticide Name	spinach 0.1 μ g/g			orange 0.1 μ g/g			carrot 0.1 μ g/g			carrot 0.01 μ g/g		
	Recovery	RSD _r	RSD _R	Recovery	RSD _r	RSD _R	Recovery	RSD _r	RSD _R	Recovery	RSD _r	RSD _R
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
2,6-dichlorobenzamide	98.1	4.5	10.1	104.7	3.5	11.1	100.0	4.1	4.9	104.7	9.2	10.6
2_(1_naphthyl)acetamide	101.9	3.7	4.3	102.8	2.3	14.5	100.8	4.6	19.1	113.7	9.1	9.8
α -BHC	95.1	2.9	9.6	90.2	0.9	15.0	96.6	3.0	8.2	100.3	4.1	5.0
acetochlor	95.6	12.3	15.0	97.1	2.2	4.6	95.1	3.7	17.2	96.5	9.1	9.8
acrinathrin	93.7	8.3	14.2	87.1	12.6	14.4	91.8	1.2	10.1	98.7	10.7	14.1
aldrin	89.8	1.7	11.3	86.3	1.9	4.0	81.6	5.9	8.5	95.1	12.2	17.8
allethrin_1	118.5	17.5	18.0	96.0	11.6	12.8	115.9	16.6	20.2	—	—	—
allethrin_2	105.8	24.1	26.6	95.2	4.7	11.3	113.0	9.5	11.1	74.1	15.6	18.4
allidochlor	96.6	8.6	32.4	102.7	12.2	15.8	79.1	10.7	11.0	101.8	7.1	15.8
ametryn	104.6	4.8	10.7	100.6	5.6	17.7	105.2	3.5	8.5	111.6	1.3	1.6
amitraz	55.3	8.0	14.5	40.2	22.0	79.2	36.9	6.3	53.3	—	—	—
anilofos	92.7	3.7	6.1	83.5	23.1	31.1	118.6	1.3	25.2	94.5	10.2	12.3
aramite_1	87.8	14.0	38.5	97.7	5.8	11.7	106.8	5.0	5.2	112.4	7.2	10.0
aramite_2	101.4	4.7	4.8	94.0	2.5	6.7	101.2	5.2	6.0	100.3	9.2	11.0
atrazine	105.1	8.3	8.8	98.8	8.9	9.2	106.6	1.8	2.8	105.9	1.0	3.8
azaconazole	103.7	2.6	5.9	97.7	5.9	6.5	99.4	2.1	3.4	98.4	1.6	6.5
azinthos_ethyl	98.8	4.8	11.4	101.8	5.4	11.7	104.1	6.4	7.5	102.5	2.6	3.1
azinthos_methyl	95.6	0.9	7.7	90.0	12.4	38.1	105.0	3.1	19.5	104.5	2.0	2.5
azoxystrobin	93.9	5.6	15.9	85.3	4.5	4.9	103.6	2.9	2.9	98.4	1.7	6.3
β -BHC	100.6	3.8	10.8	93.8	6.7	17.6	103.1	10.6	12.3	110.5	6.3	7.5
benalaxyl	100.6	3.7	7.1	100.5	2.7	4.6	94.3	1.1	19.5	88.0	1.7	13.2
bendiocarb	103.0	2.8	9.9	105.2	4.3	11.7	102.6	3.6	6.0	104.8	3.5	3.8
benfluralin	97.9	7.6	11.7	98.3	5.8	10.4	101.3	1.7	2.7	102.0	2.8	8.2
benfuracarb	—	—	—	104.6	9.8	13.8	36.8	14.2	27.5	82.0	6.4	16.3
benfuresate	98.3	4.8	8.6	107.6	5.4	6.1	96.5	5.3	8.7	108.3	15.4	16.4
benoxacor	95.5	4.8	6.6	97.9	7.8	12.4	87.1	7.7	16.8	95.8	6.7	7.9
bifenazate	88.5	2.0	15.2	95.9	5.9	16.4	93.8	3.3	3.4	87.0	16.1	24.4
bifenox	103.7	13.9	15.1	99.7	11.7	12.9	104.0	2.7	3.9	90.3	8.9	9.1
bifenthrin	99.2	2.8	5.8	97.1	5.6	5.7	102.5	1.4	8.5	98.8	6.4	7.3
bioresmethrin	70.8	8.0	13.1	91.3	7.8	14.5	92.7	4.1	5.1	81.3	2.7	16.1
bitertanol	94.1	7.3	15.7	75.7	2.4	18.1	98.7	4.0	4.7	108.1	8.5	9.7
bromacil	102.4	2.2	5.6	99.9	4.2	17.1	109.3	2.0	7.3	101.4	2.4	10.4
bromobutide	106.2	10.6	14.0	98.4	2.7	7.1	100.4	7.2	12.2	103.9	5.1	7.6
bromoconazole_1	91.0	10.9	17.1	97.9	14.7	18.8	83.6	4.5	8.5	96.1	7.8	14.5
bromoconazole_2	96.1	4.9	12.2	93.4	4.8	11.4	98.0	5.7	7.0	97.3	0.5	3.2
bromophos_ethyl	88.5	6.4	12.6	83.9	13.4	16.0	96.5	2.3	14.1	99.8	17.1	20.2
bromophos_methyl	92.7	5.6	11.2	93.9	3.6	11.3	98.7	2.4	10.8	100.1	14.7	18.0
bromopropylate	91.0	3.1	7.1	101.6	1.6	8.9	105.2	2.5	4.3	98.2	3.8	4.8
bupirimate	101.4	6.3	8.4	105.5	3.6	3.7	107.5	5.9	7.6	109.3	2.7	8.8
buprofezin	101.3	3.1	3.6	95.3	5.4	5.6	104.2	4.2	6.2	97.5	3.9	10.8
butachlor	96.4	4.4	6.7	99.8	5.5	6.5	91.5	3.9	19.0	99.8	4.3	7.4
butamifos	93.9	12.2	14.0	96.3	9.6	16.7	103.1	4.2	9.4	76.0	17.9	20.6
butylate	87.9	7.3	9.5	81.4	8.8	15.0	105.3	11.4	16.9	100.7	8.0	10.1
cadusaphos	98.4	5.6	8.6	99.9	7.5	14.2	99.1	3.2	4.1	110.2	13.3	14.4
cafenstrole	92.7	4.8	14.0	94.2	8.8	11.2	103.4	2.9	14.4	83.1	3.8	20.5
captafol	36.8	8.6	138.0	90.3	11.4	17.4	71.1	34.9	66.2	—	—	—
captan	36.1	5.2	100.1	71.4	10.2	23.3	80.9	12.5	12.5	—	—	—
carbetamide	104.7	8.2	10.3	102.4	5.2	6.0	90.2	8.4	8.6	97.3	6.6	9.5
carbophenothion	95.2	9.6	10.3	92.1	9.8	14.5	88.0	2.5	15.9	102.7	4.9	6.8
carboxine	77.6	3.4	18.5	93.3	9.7	13.5	92.4	7.0	8.6	92.6	17.2	18.6
carfentrazone_ethyl	103.7	2.2	4.2	102.1	3.0	4.5	96.8	1.3	17.9	113.4	4.5	18.3
chinomethionate	4.0	54.6	126.3	—	—	—	2.2	3.6	173.2	—	—	—
chlomethoxynil	97.3	6.5	11.4	100.0	2.9	7.2	104.3	3.0	13.3	105.4	14.3	14.5
chlorbenside	92.6	3.4	13.2	91.3	13.7	15.6	98.6	5.0	9.9	91.2	5.7	13.9
chlorbufam	90.5	4.1	11.0	106.5	2.8	13.4	99.1	9.2	9.9	109.3	3.6	8.7

1) RSD_r=the relative standard deviation of repeatability (併行精度), RSD_R=the relative standard deviation of intermediate reproducibility (室内精度)

2)ほうれんそう, オレンジは1日2回5日間分析, にんじんは1日2回3日間分析 3)マトリックス添加標準により回収率を算出した。4) ⊞ はガイドラインの目標値を超えた項目

表 1 (Continued)

Pesticide Name	spinach 0.1 $\mu\text{g/g}$			orange 0.1 $\mu\text{g/g}$			carrot 0.1 $\mu\text{g/g}$			carrot 0.01 $\mu\text{g/g}$		
	Recovery %	RSD _r %	RSD _R %	Recovery %	RSD _r %	RSD _R %	Recovery %	RSD _r %	RSD _R %	Recovery %	RSD _r %	RSD _R %
chlorfenapyr	92.7	9.4	19.9	97.7	11.4	12.5	99.3	4.7	5.0	95.7	3.4	7.6
chlorfenson	98.8	2.0	10.0	99.1	2.9	9.8	98.4	1.7	1.8	94.5	2.7	4.3
chlorfenvinphos(a)	103.1	1.4	3.9	97.7	9.8	10.6	103.3	2.9	7.4	108.2	7.4	7.5
chlorfenvinphos(b)	104.6	3.4	5.0	97.0	8.1	8.2	110.4	3.1	5.4	110.0	2.5	3.1
chlormefos	85.0	5.8	14.4	78.7	4.7	12.8	95.5	7.5	18.3	102.5	10.1	25.9
chlorobenzilate	98.8	4.2	9.4	99.7	3.8	4.6	95.3	1.4	19.0	101.7	1.6	2.5
chlorothalonil	52.8	5.1	91.8	56.0	23.7	109.9	64.0	38.0	64.4	—	—	—
chloroxuron	90.0	4.6	7.1	72.1	6.8	8.3	99.8	4.8	9.1	93.6	7.1	29.8
chlorpropham	89.2	8.1	9.6	90.7	4.8	7.4	95.7	5.1	5.4	102.0	16.7	20.1
chlorpropylate	94.2	5.4	12.7	95.9	4.6	14.1	97.5	1.1	3.4	103.6	12.8	15.2
chlorpyrifos	103.5	3.4	7.3	100.5	5.9	6.2	106.7	7.2	9.3	101.0	3.9	5.0
chlorpyrifos_methyl	101.6	2.7	7.8	93.7	3.7	11.9	101.9	6.6	6.7	97.9	11.2	11.5
chlorthal_dimethyl	101.2	4.7	11.0	102.8	5.7	7.9	105.3	2.6	3.2	89.4	5.4	14.5
chlorthiophos	98.3	5.0	11.5	99.5	5.8	5.8	106.1	8.3	8.5	100.7	7.0	8.0
chlozolinate	78.9	4.8	9.6	81.7	12.0	12.4	95.6	4.8	12.5	95.1	6.0	12.7
cinidon_ethyl	90.3	6.6	18.8	91.1	12.5	19.4	101.0	10.6	12.9	103.4	8.2	8.4
cinmethylin	100.2	5.2	12.2	102.7	4.5	7.1	95.7	4.9	11.5	107.4	10.2	10.9
cis_chlordane	94.9	13.5	18.5	91.2	4.4	5.6	96.7	5.0	6.1	101.7	2.8	8.2
cis_nonachlor	97.6	4.0	6.3	98.1	1.6	7.3	111.3	5.2	9.2	97.7	8.0	9.8
clodinafop-propargyl	93.9	5.8	12.9	102.8	5.5	6.9	101.8	2.6	7.1	96.3	1.5	1.8
clomazone	90.1	3.0	12.9	96.0	7.7	9.8	96.1	8.8	10.4	107.8	2.8	5.4
chlorneb	91.6	10.8	16.3	92.7	9.0	10.7	95.6	4.7	9.1	99.5	8.7	10.9
CNP	94.1	8.3	14.3	91.2	6.6	11.9	91.7	4.4	6.7	110.6	7.6	12.0
coumaphos	94.1	3.7	10.2	101.5	1.3	14.9	104.1	4.1	9.4	92.9	1.0	3.1
crimidine	91.8	4.5	7.2	104.1	6.5	6.8	90.4	1.5	13.8	119.5	9.7	11.8
cyanazin	100.9	4.4	6.0	98.4	8.1	8.9	103.8	7.0	14.3	105.9	10.1	21.9
cyanofenphos	114.6	7.8	15.1	99.4	2.0	2.6	102.0	1.8	7.9	102.2	6.4	7.8
cyanophos	100.6	4.2	7.3	92.8	8.6	14.7	101.5	3.5	4.2	97.5	9.1	10.9
cyfluthrin_1	82.6	9.4	22.6	93.3	10.1	10.3	91.3	5.4	13.1	—	—	—
cyfluthrin_2	110.2	14.5	17.2	91.1	7.3	8.8	98.0	5.5	14.2	—	—	—
cyfluthrin_3	82.6	12.6	22.6	98.5	5.7	7.2	91.8	7.1	18.6	85.1	46.5	49.8
cyfluthrin_4	88.2	5.1	15.8	106.0	4.8	7.5	102.6	6.0	7.9	87.0	4.7	18.0
cyhalofop_butyl	103.2	4.5	10.6	100.9	13.4	13.4	103.5	2.1	6.9	98.0	1.8	6.4
cyhalothrin_1	99.6	7.4	15.3	97.6	7.4	8.3	93.4	3.2	10.6	105.3	4.0	5.4
cyhalothrin_2	100.5	10.5	15.1	105.4	6.6	7.9	99.4	6.5	8.9	104.4	6.0	12.0
cypermethrin_1	92.6	11.5	15.7	101.4	5.2	7.8	90.7	2.3	4.8	130.5	2.4	11.4
cypermethrin_2	89.1	13.9	22.0	94.2	4.5	5.6	91.1	9.4	15.3	138.0	13.4	60.6
cypermethrin_3	90.0	14.2	17.6	105.4	15.2	16.3	92.0	17.3	20.8	105.7	95.0	115.9
cypermethrin_4	88.9	27.7	30.5	93.6	10.4	16.0	92.7	11.7	15.4	106.9	46.6	58.6
cyproconazole_1	94.0	8.3	13.7	95.3	7.6	10.5	89.4	9.1	19.1	101.2	6.8	7.4
cyproconazole_2	95.3	6.8	11.5	104.9	5.6	8.2	93.6	4.4	18.7	104.6	3.3	3.6
cyprodinil	49.5	7.4	51.9	77.5	17.7	20.2	104.3	4.3	15.9	109.2	3.3	6.1
cyromazin	53.0	7.5	138.6	36.2	16.4	144.2	36.5	6.4	26.2	—	—	—
δ -BHC	100.9	3.9	10.0	92.8	4.8	14.0	104.6	9.8	10.6	103.0	2.2	2.2
deltamethrin	97.6	6.6	7.2	92.0	9.1	10.7	95.2	6.5	8.2	94.3	3.8	7.2
demeton-S-methyl	96.6	2.8	12.2	95.3	7.6	10.5	86.5	5.0	5.4	92.6	2.9	4.9
di_allate_1	95.5	4.3	8.2	93.2	5.1	8.6	98.4	1.6	9.8	100.9	3.9	7.8
di_allate_2	94.6	7.2	11.9	96.7	6.6	9.4	90.8	2.4	15.4	88.2	23.5	28.8
diafenthiuron-methnimidamide	100.1	9.6	10.9	101.7	8.4	9.5	95.3	10.8	12.4	105.5	7.1	8.0
dialifos	96.0	6.6	7.6	94.8	9.3	14.2	103.9	5.1	6.7	—	—	—
diazinon	97.6	2.8	4.4	88.8	3.1	8.2	100.4	1.8	10.5	102.5	9.1	9.7
dichlobenil	94.7	8.4	17.2	85.3	4.5	4.9	94.2	6.9	10.1	91.3	8.5	8.9
dichlocymet_1	96.3	11.1	11.2	100.8	4.3	16.5	108.6	3.7	4.0	108.2	3.4	12.6
dichlocymet_2	101.3	6.3	9.0	93.0	4.0	14.1	101.8	6.7	8.7	111.2	12.1	13.6
dichlofenthion	96.9	4.2	6.8	98.3	10.6	10.9	101.1	3.1	3.5	103.8	10.2	13.4

1) RSD_r=the relative standard deviation of repeatability(併行精度), RSD_R=the relative standard deviation of intermediate reproducibility(室内精度)

2)ほうれんそう, オレンジは1日2回5日間分析, にんじんは1日2回3日間分析 3)マトリックス添加標準により回収率を算出した。4) ⊖ はガイドラインの目標値を超えた項目

表 1 (Continued)

Pesticide Name	spinach 0.1 $\mu\text{g/g}$			orange 0.1 $\mu\text{g/g}$			carrot 0.1 $\mu\text{g/g}$			carrot 0.01 $\mu\text{g/g}$		
	Recovery	RSD _r	RSD _R	Recovery	RSD _r	RSD _R	Recovery	RSD _r	RSD _R	Recovery	RSD _r	RSD _R
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
dichlofluanid	69.8	4.4	45.3	75.3	15.5	34.1	101.1	5.5	19.3	106.6	7.9	12.6
dichloran	89.3	9.5	14.5	86.9	7.5	11.7	86.1	4.0	5.8	94.8	2.3	2.8
dichlormid	95.4	12.3	13.1	98.3	7.6	9.5	99.8	2.6	13.3	79.4	17.3	20.4
dichlorvos	77.9	9.9	12.7	81.8	4.6	4.6	81.5	2.9	3.4	94.9	7.7	11.3
diclobutrazol	100.3	2.8	8.5	105.3	14.5	15.6	101.1	7.3	7.8	103.3	0.2	4.6
diclofop_methyl	96.8	2.5	8.1	90.7	5.6	9.3	93.8	7.7	8.6	97.2	12.7	15.1
dicofol	95.9	4.0	5.5	89.4	7.6	9.1	91.3	8.2	9.5	97.2	12.7	15.1
dicrotophos	102.0	3.1	5.8	92.7	8.1	14.3	103.1	1.4	4.5	98.3	0.7	1.5
dieldrin	100.1	2.8	8.9	87.3	7.3	8.1	97.9	9.6	11.9	83.1	5.6	9.0
diethofencarb	104.5	7.3	13.0	100.6	1.9	2.7	88.0	2.5	17.8	97.2	4.2	4.9
difenoconazole_1	90.2	6.3	7.4	102.7	12.4	12.9	105.7	4.6	4.9	102.3	2.2	4.5
difenoconazole_2	87.0	7.0	14.1	98.6	12.2	15.5	98.4	4.0	6.8	93.5	4.0	11.5
diflufenican	107.1	5.4	6.0	104.9	4.0	5.3	101.8	2.3	5.5	97.2	4.5	4.8
dimepiperate	92.0	8.9	9.2	99.3	4.1	5.0	92.7	4.1	17.0	94.2	4.3	4.8
dimethametryn	99.4	8.2	13.0	97.2	4.2	5.4	103.8	4.1	12.3	106.6	1.4	3.1
dimethenamid	94.6	8.1	15.6	99.5	3.4	5.8	97.1	4.6	13.4	97.1	1.7	2.5
dimethoate	93.9	4.1	9.0	96.7	12.9	15.2	113.4	0.6	6.5	103.6	4.0	6.9
dimethylvinphosE	100.8	2.5	5.4	88.9	7.9	8.4	109.3	4.1	5.6	98.2	3.1	4.3
dimethylvinphosZ	102.8	1.4	6.7	90.1	4.2	5.1	107.1	2.1	8.4	99.8	2.2	5.1
diniconazol	98.3	3.8	13.4	103.9	5.2	6.0	100.0	3.5	3.7	110.8	17.1	17.9
dinoseb	70.0	9.8	15.8	15.2	134.7	156.0	—	—	—	—	—	—
dinoterb	80.5	7.1	22.2	45.0	24.3	81.6	45.6	17.1	76.3	76.4	13.0	15.4
diufenolan_1	111.6	5.6	12.2	80.8	7.9	41.2	99.2	1.7	8.7	105.5	6.1	7.0
diufenolan_2	104.7	5.2	6.7	95.6	3.6	15.8	102.1	6.0	10.0	91.3	6.1	8.0
dioxathion	109.1	9.8	11.7	110.1	7.6	9.8	87.5	9.3	11.7	—	—	—
diphenamid	99.8	8.0	12.2	100.3	4.6	5.9	85.9	4.4	14.7	114.8	8.7	11.6
diphenylamine	87.4	6.9	12.8	98.3	2.5	3.7	90.3	5.7	15.9	98.7	0.5	9.3
disulfoton	93.9	6.1	10.0	91.3	8.0	12.3	96.1	7.3	8.2	88.5	2.5	2.9
disulfoton_sulfone	89.1	26.7	49.3	117.0	19.1	35.2	107.3	8.0	14.6	108.3	11.3	12.0
ditalimfos	7.8	8.2	78.5	8.3	29.9	112.1	25.2	3.3	9.4	61.1	3.5	23.8
dithiopyr	96.4	8.3	9.7	93.2	6.2	15.2	99.3	3.5	3.7	95.9	5.3	5.8
DP	87.1	10.6	14.0	97.5	6.2	14.0	83.8	10.6	19.0	114.5	18.6	22.5
edifenphos	100.8	6.8	13.7	99.5	10.2	19.8	99.9	1.7	4.9	101.2	3.4	4.1
endosulfan-a	101.3	6.3	8.2	93.5	14.1	14.2	95.3	8.2	17.3	90.1	3.4	12.8
endosulfan-b	96.1	8.7	10.7	100.5	13.8	13.9	101.4	5.8	11.6	105.3	6.0	7.1
endosulfansulfate	97.0	3.4	8.3	93.9	8.0	14.6	—	—	—	—	—	—
endrin	93.9	10.2	11.0	97.7	8.2	11.8	107.5	2.3	12.1	93.2	15.7	16.5
EPN	95.3	3.6	9.4	93.2	2.7	6.6	102.8	2.8	4.4	96.1	4.3	4.7
eptc	87.3	7.8	14.4	86.5	11.8	15.5	92.9	6.3	8.4	93.5	10.6	12.4
esfenvalerate	99.5	4.9	11.9	92.6	11.0	13.8	91.5	5.9	6.4	96.0	6.3	6.6
esprocarb	91.3	7.5	13.4	94.5	3.6	5.2	91.0	3.8	15.9	105.2	4.7	13.1
ethalfluralin	97.7	3.8	9.6	100.3	5.3	9.8	97.4	1.6	4.9	98.5	5.5	6.7
ethiofencarb	82.7	9.6	10.2	98.9	3.1	4.5	104.5	1.0	5.5	99.1	4.6	19.8
ethion	93.3	2.5	2.8	93.3	5.6	8.0	100.3	2.1	3.9	97.8	7.7	18.8
ethofenprox	91.5	2.6	8.7	101.3	4.6	5.2	98.5	4.0	16.3	99.4	2.4	5.6
ethofumesate	99.8	2.9	5.0	102.6	12.6	13.3	—	—	—	—	—	—
ethoprophos	102.9	2.5	9.1	96.2	6.3	7.0	103.4	4.8	6.1	92.2	8.6	10.0
ethoxyquin	19.1	10.3	244.9	79.4	35.4	36.9	1.2	144.5	487.6	—	—	—
etobenzanid	60.1	10.8	46.2	73.0	11.6	27.9	20.8	11.0	12.4	54.2	14.2	24.9
etobenzanid_metabolite	51.2	28.9	35.4	94.5	6.0	—	—	—	—	—	—	—
etoxazole	85.2	5.0	36.8	99.7	3.6	6.3	84.8	3.4	15.7	99.1	6.0	7.0
etoxazole_metabolite	39.6	72.7	116.9	45.6	23.2	78.9	61.8	34.3	125.8	38.9	9.5	173.3
etridiazol	89.1	4.4	18.6	90.0	9.0	17.4	86.1	12.2	15.8	90.3	11.0	13.5
etrimfos	99.8	3.8	8.8	97.3	8.3	11.7	103.9	4.6	7.6	96.9	13.5	16.0
fenamidone	99.5	1.7	7.4	87.3	6.4	14.1	100.3	3.2	6.1	99.1	7.4	12.6

1) RSD_r=the relative standard deviation of repeatability(併行精度), RSD_R=the relative standard deviation of intermediate reproducibility(室内精度)

2)ほうれんそう, オレンジは1日2回5日間分析, にんじんは1日2回3日間分析 3)マトリックス添加標準により回収率を算出した。4) ⊖ はガイドラインの目標値を超えた項目

表 1 (Continued)

Pesticide Name	spinach 0.1 $\mu\text{g/g}$			orange 0.1 $\mu\text{g/g}$			carrot 0.1 $\mu\text{g/g}$			carrot 0.01 $\mu\text{g/g}$		
	Recovery	RSD _r	RSD _R	Recovery	RSD _r	RSD _R	Recovery	RSD _r	RSD _R	Recovery	RSD _r	RSD _R
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
fenamiphos	95.4	1.9	5.3	92.9	6.5	8.3	107.2	2.6	6.2	100.8	12.0	12.3
fenarimol	100.1	6.2	11.2	101.7	7.0	7.7	97.3	1.2	6.1	97.9	9.5	17.5
fenbuconazole	100.6	6.5	13.0	95.2	5.5	16.0	98.9	2.2	2.3	104.2	4.9	5.7
fenchlorphos	86.6	8.1	9.6	89.7	4.0	8.4	91.8	2.8	4.2	92.3	10.1	12.3
fenitrothion	97.2	5.4	6.9	89.7	2.6	18.8	99.4	3.2	6.4	98.6	5.0	17.2
fenoithiocarb	96.3	6.4	8.4	97.9	4.6	4.8	97.7	8.4	18.0	86.3	7.3	15.5
fenoxanil	102.2	5.5	13.2	98.6	3.2	4.5	91.1	2.6	14.8	101.2	3.6	4.2
fenoxycarb	95.2	2.3	7.1	102.1	5.2	7.7	97.3	3.8	18.5	97.9	1.7	6.6
fenpropathrin	98.1	3.9	8.1	100.0	2.4	7.2	101.5	4.8	5.0	101.3	1.7	2.2
fenpropimorph	100.4	5.5	11.3	106.6	6.0	6.4	108.8	3.4	11.2	105.3	14.2	17.4
fensulfothion	94.9	3.5	9.4	103.2	6.5	10.2	100.6	5.1	5.9	97.5	3.3	8.0
fenthion	95.3	2.0	3.9	92.8	10.3	12.2	103.5	1.5	13.4	98.4	10.1	12.0
fenvalerate_1	88.6	6.6	12.1	99.4	3.2	5.4	98.5	2.7	6.3	94.2	5.9	6.6
fenvalerate_2	97.2	10.8	11.6	103.6	4.8	7.2	101.1	6.6	9.8	98.6	11.4	21.2
fipronil	106.5	5.2	5.5	106.4	5.6	6.0	106.2	8.2	10.9	108.3	10.4	11.9
flamprop_methyl	102.9	2.7	4.4	94.6	5.9	6.1	102.5	4.6	5.2	97.9	12.7	20.7
fluacrypyrim	103.5	6.7	10.5	101.7	4.9	6.4	106.3	4.3	8.1	98.8	4.0	9.2
fluazifop_butyl	102.6	4.2		102.2	7.2	7.6	106.3	3.4	9.0	93.0	1.1	5.2
flucythrinate_1	90.6	4.6	14.7	101.1	7.2	9.5	99.1	5.1	7.7	102.8	10.0	10.3
flucythrinate_2	94.0	5.9	15.1	101.4	4.1	7.0	101.9	3.3	8.2	91.4	1.6	2.3
fludioxonil	96.1	2.7	7.6	97.2	5.8	16.4	100.1	3.8	3.9	105.9	5.8	6.0
flufenpyr_ethyl	97.9	2.6	13.4	97.7	6.7	9.9	97.3	2.2	6.3	99.1	3.7	5.0
flumiclorac_pentyl	86.4	5.1	15.4	100.8	6.2	19.8	99.8	10.5	12.1	96.0	16.8	20.2
fluquinconazole	96.0	9.0	11.6	105.1	9.9	11.5	97.0	2.2	7.3	98.5	7.5	13.1
flusilazole	99.0	4.2	8.6	101.9	3.8	4.7	96.0	1.1	19.5	105.0	1.6	2.7
fluthiacet-methyl	90.2	1.4	5.3	96.3	14.3	19.2	86.3	13.9	15.3	—	—	—
flutoranil	104.2	11.1	12.9	103.2	6.2	8.8	108.7	4.1	6.9	89.5	8.7	17.9
flutriafol	97.9	1.7	10.1	102.0	4.9	10.5	98.9	3.9	9.1	89.6	1.3	11.2
fluvalinate_1	91.4	5.8	16.8	95.3	6.5	7.3	93.4	10.9	14.5	98.9	10.8	13.2
fluvalinate_2	89.4	4.6	14.1	94.1	5.0	7.6	91.7	7.0	14.3	94.6	14.4	14.9
folpet	56.7	12.5	68.8	42.7	24.7	52.1	61.2	15.3	18.8	65.9	1.4	86.9
fonofos	92.3	4.3	4.3	99.9	22.4	22.8	96.9	5.3	8.9	92.5	6.5	7.9
formothion	62.7	10.0	19.1	61.6	5.8	30.4	90.1	6.5	15.3	95.3	4.9	20.8
fthalide	95.5	5.1	5.4	96.9	14.0	16.2	97.3	6.4	12.0	103.5	2.4	5.1
furilazole	83.5	8.6	12.0	91.2	11.7	19.3	95.6	8.6	10.2	96.4	2.9	5.2
halfenprox	91.0	8.2	11.6	96.6	10.2	13.0	98.9	2.8	5.6	95.2	6.3	7.7
HCB	80.5	3.2	6.1	80.3	6.4	6.4	58.9	21.8	26.2	63.9	10.9	11.6
heptachlor	98.0	3.3	7.4	89.9	2.2	3.8	92.3	6.0	9.2	100.8	5.5	6.7
heptachlor_epoxide_A	99.9	13.4	15.4	94.7	6.7	15.2	96.0	8.3	14.2	87.2	14.9	16.5
heptachlor_epoxide_B	104.5	10.3	18.2	94.1	7.2	11.7	97.4	8.4	9.8	91.2	16.4	27.5
hexaconazole	90.6	7.1	11.6	113.0	3.4	15.3	101.6	0.7	4.9	98.0	8.5	9.8
hexazinone	92.0	3.0	6.9	98.8	3.6	14.7	98.6	3.8	6.8	105.0	7.7	8.6
imazamethabenz_methyl	58.9	36.6	166.8	77.6	46.2	111.8	116.1	9.3	9.5	100.1	15.1	17.2
indanofan	92.5	5.0	6.3	98.9	5.5	8.4	109.1	3.9	10.6	92.4	2.7	6.7
indoxacarb_mp	91.1	7.0	9.0	95.3	11.2	18.3	103.0	2.7	14.9	105.3	7.5	9.4
iprodion	104.3	9.2	10.8	90.3	7.1	17.9	93.6	9.0	12.9	94.0	11.7	12.1
iprodione_metabolite	90.0	9.9	11.4	89.8	10.4	13.2	92.5	1.8	2.2	67.6	21.0	60.9
isazophos	102.5	6.2	8.3	89.4	6.5	7.2	94.0	3.1	9.3	113.6	13.3	29.5
isocarbophos	102.4	5.1	6.3	102.0	4.0	5.1	94.1	4.1	4.4	100.5	2.0	8.1
isofenphos	103.6	2.3	4.0	94.2	10.5	10.8	103.1	1.1	9.0	107.7	6.0	6.2
isofenphos_oxon	97.4	2.9	14.4	99.2	11.2	12.4	104.3	7.7	11.8	105.9	4.4	5.3
isoprocarb	95.0	4.4	8.3	101.0	7.0	18.1	92.9	11.9	12.8	92.4	11.8	14.4
isoprothiolane	100.2	1.8	9.3	98.0	3.2	6.3	99.7	2.7	4.2	96.9	3.4	3.6
isoxadifen_ethyl	99.8	0.9	9.4	88.5	7.2	9.9	96.4	5.9	7.8	104.7	11.7	13.6
isoxathion	100.8	1.5	4.2	98.5	10.4	10.9	103.5	3.5	8.5	97.2	5.0	5.1

1) RSD_r=the relative standard deviation of repeatability(併行精度), RSD_R=the relative standard deviation of intermediate reproducibility(室内精度)

2)ほうれんそう, オレンジは1日2回5日間分析, にんじんは1日2回3日間分析 3)マトリックス添加標準により回収率を算出した。4) ≡ はガイドラインの目標値を超えた項目

表 1 (Continued)

Pesticide Name	spinach 0.1 $\mu\text{g/g}$			orange 0.1 $\mu\text{g/g}$			carrot 0.1 $\mu\text{g/g}$			carrot 0.01 $\mu\text{g/g}$		
	Recovery	RSD _r	RSD _R	Recovery	RSD _r	RSD _R	Recovery	RSD _r	RSD _R	Recovery	RSD _r	RSD _R
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
isoxathion_oxon	88.5	8.6	10.6	92.9	4.6	15.3	—	—	—	—	—	—
kresoxim-methyl	98.9	5.8	12.3	97.0	12.9	14.3	99.3	6.2	8.0	98.6	2.1	7.1
lenacil	94.0	2.1	7.1	99.6	2.5	7.4	104.6	6.5	6.6	103.6	24.2	29.4
leptophos	101.1	3.3	8.2	106.1	3.4	7.2	104.7	9.1	10.6	100.2	5.1	5.5
malathion	98.5	2.8	6.5	91.8	9.8	13.8	101.9	2.7	5.7	104.0	4.0	11.7
mcpb	94.1	3.9	10.1	97.9	5.6	11.4	—	—	—	—	—	—
mcpb_ethyl	99.8	2.6	7.7	103.2	3.4	4.2	91.4	9.9	11.0	101.5	5.6	9.4
mecarbam	108.9	8.3	12.0	96.5	6.5	7.6	109.7	3.1	9.2	104.1	5.7	6.8
mefenacet	99.2	2.0	5.9	95.5	4.2	16.4	100.1	2.7	3.2	97.1	3.2	6.2
mefenpyr_diethyl	98.2	2.2	6.6	89.2	7.6	11.9	95.9	4.3	6.8	106.3	10.8	12.0
mepronil	93.7	1.9	7.8	102.9	5.6	7.3	97.2	5.6	13.2	108.5	4.3	5.0
metalaxyl	101.9	9.1	11.0	100.6	4.4	6.1	98.2	3.1	18.4	92.8	2.9	16.6
methacrifos	89.2	6.0	12.6	92.3	8.2	13.0	97.4	8.2	16.4	96.8	2.8	20.4
methidathion	91.1	2.4	7.5	85.2	12.1	15.5	103.6	2.9	3.4	106.0	5.2	10.5
methoprene	96.3	5.6	13.3	97.2	8.0	8.8	107.2	4.4	11.9	115.2	14.3	21.1
methoxychlor	97.2	1.9	7.2	91.9	5.5	10.1	103.4	4.9	10.4	104.2	20.8	25.2
metolachor	97.3	9.1	12.2	98.7	3.8	6.6	103.8	6.0	16.6	106.2	1.3	5.3
metominostorobin_Z	100.6	2.7	9.4	101.8	8.0	10.1	97.9	3.7	6.7	97.2	3.7	7.7
metominostrobin_e	100.4	3.0	7.4	99.5	3.7	5.0	96.6	1.4	18.0	103.9	1.6	7.9
metribuzin	97.8	5.2	11.2	88.2	4.0	11.1	97.9	1.9	12.2	106.2	13.0	15.7
mevinphos	97.6	5.0	7.7	97.8	7.4	12.0	91.8	3.7	7.4	106.9	17.1	20.6
molinate	85.7	5.0	19.8	85.4	6.2	11.9	94.1	8.4	13.1	90.4	5.9	12.1
monocrotophos	98.4	3.6	8.1	98.8	4.4	8.3	94.2	1.7	3.2	90.6	5.9	12.0
myclobutanil	99.1	4.2	5.4	100.7	6.7	7.0	105.8	6.8	11.0	102.4	6.9	13.3
Naled(Dibrom)	94.9	5.3	17.3	89.2	8.0	8.7	91.8	15.2	47.8	—	—	—
napropamide	98.7	4.6	7.9	100.5	1.5	2.2	95.7	1.5	17.1	95.0	4.4	6.1
neraistoxin_oxalate	52.0	51.3	57.9	91.7	17.9	20.3	72.0	11.4	18.1	—	—	—
nitralin	99.2	4.7	9.9	89.8	3.6	15.7	98.4	0.8	4.5	109.8	7.9	16.1
nitrapyrin	89.4	6.9	19.8	82.7	6.4	10.6	90.9	2.2	2.3	99.0	14.3	16.9
nitrofen	95.2	5.4	8.3	90.8	6.0	13.4	92.1	5.5	12.1	103.8	3.0	8.6
nitrothal-isopropyl	102.6	5.8	9.2	98.5	6.9	11.1	93.5	8.2	9.9	114.0	9.5	11.5
norflurazon	97.2	1.9	9.9	94.6	5.4	9.5	98.6	5.3	6.6	99.6	3.3	3.5
op_DDT	97.8	4.9	7.5	97.1	5.5	11.2	96.2	3.2	3.6	97.2	3.6	6.5
op'-DDD	99.6	7.1	8.2	94.4	5.4	6.7	104.1	1.8	11.2	93.2	5.1	10.2
op'-DDE	97.4	2.5	6.1	94.5	2.7	4.1	100.6	1.8	2.8	98.8	5.9	6.9
opp	90.1	3.8	8.0	104.2	4.0	14.7	106.0	8.2	18.3	102.1	6.1	10.1
oxabetrinil	99.9	6.9	7.7	94.7	5.3	8.6	113.4	7.6	12.5	101.3	5.1	8.4
oxadiazon	104.2	2.3	8.2	104.2	9.0	9.3	98.6	1.4	4.4	98.7	2.5	3.2
oxadixyl	102.3	7.2	9.8	92.6	4.7	15.9	99.6	3.3	4.4	62.9	7.1	59.7
oxpoconazole_formyl_type	102.7	4.6	8.6	107.6	6.7	7.3	104.5	6.4	8.9	111.2	13.3	16.2
oxpoconazole_fumarate	79.2	17.0	23.4	97.2	5.9	6.8	106.5	10.1	10.4	—	—	—
oxy_chlordane	101.9	7.9	14.1	94.7	8.0	9.5	103.4	12.5	15.8	94.3	19.5	23.5
oxyfluorfen	106.5	8.3	8.6	104.7	7.3	8.3	105.9	6.4	13.6	111.2	9.4	12.0
paclobutrazole	96.7	3.4	15.6	115.9	9.8	15.5	103.1	4.8	11.4	87.2	5.7	15.1
parathion	101.9	4.0	6.0	94.6	5.8	10.3	99.5	3.4	18.9	80.4	24.3	28.2
parathion_methyl	98.1	2.4	7.8	92.8	11.2	12.3	98.6	1.4	4.1	93.7	1.5	4.0
peblate	82.1	7.7	13.6	82.6	9.4	9.7	93.3	12.5	13.7	97.3	7.1	9.9
penconazole	101.3	4.0	8.0	100.0	4.3	5.6	106.9	2.1	2.9	106.5	3.4	5.4
pendimethalin	98.7	4.5	6.7	94.1	7.2	7.4	98.8	2.5	10.7	96.4	7.4	7.7
pentoxazone	96.0	9.3	16.0	95.4	2.4	10.8	100.0	3.4	5.2	110.2	2.8	9.4
permethrin_1	81.9	5.1	12.4	95.7	5.5	16.3	98.8	3.1	5.4	100.7	10.9	14.7
permethrin_2	93.1	9.8	14.3	98.6	6.7	7.5	89.6	6.8	11.9	111.7	3.9	12.8
perthane	97.3	2.4	14.4	96.9	7.0	7.0	107.7	2.2	5.5	101.7	4.9	6.7
phenothiol	88.4	2.7	5.2	85.6	12.1	12.2	74.3	1.3	4.7	86.0	7.3	27.7
phenothrin	88.6	5.0	7.9	98.4	4.1	7.0	105.3	10.3	10.8	106.5	9.4	9.8

1) RSD_r=the relative standard deviation of repeatability(併行精度), RSD_R=the relative standard deviation of intermediate reproducibility(室内精度)

2)ほうれんそう, オレンジは1日2回5日間分析, にんじんは1日2回3日間分析 3)マトリックス添加標準により回収率を算出した。4) ⊖ はガイドラインの目標値を超えた項目

表 1 (Continued)

Pesticide Name	spinach 0.1 $\mu\text{g/g}$			orange 0.1 $\mu\text{g/g}$			carrot 0.1 $\mu\text{g/g}$			carrot 0.01 $\mu\text{g/g}$		
	Recovery	RSD _r	RSD _R	Recovery	RSD _r	RSD _R	Recovery	RSD _r	RSD _R	Recovery	RSD _r	RSD _R
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
phenthoate	106.4	14.3	16.7	98.2	9.2	9.6	103.4	5.0	13.1	101.4	6.2	8.7
phorate	88.0	3.7	7.5	91.2	3.4	8.2	100.1	4.0	12.6	101.6	8.3	10.1
phosalon	92.7	4.6	5.1	93.8	6.4	7.4	103.6	2.2	6.1	99.8	5.9	7.2
phosmet	87.1	8.4	9.5	82.8	8.7	13.8	95.2	5.2	19.4	108.1	0.4	0.6
phosphamidon	102.1	5.7	6.6	89.4	10.1	13.1	111.4	3.2	10.2	111.5	16.6	20.4
picolinafen	98.2	2.0	6.2	93.5	5.1	10.8	98.2	4.9	7.4	105.0	9.3	10.8
Piperonyl_butoxide	97.4	2.9	11.1	95.1	4.4	12.8	97.3	2.1	5.1	106.5	3.3	3.6
piperophos	100.1	8.3	10.8	97.4	7.3	11.9	102.3	4.3	7.1	100.8	6.4	9.7
piriminobac-methylE	105.9	6.3	7.4	103.6	3.0	6.9	101.3	4.6	7.3	96.1	5.6	6.5
pirimiphos_methyl	98.7	4.1	5.7	94.4	8.8	14.3	99.3	2.2	6.8	99.4	1.2	4.2
pp_DDD	98.0	10.1	11.6	92.8	2.9	3.1	95.9	3.2	3.7	96.7	2.2	3.9
pp_DDE	95.7	4.1	6.7	88.4	4.9	6.6	100.1	7.3	14.4	96.3	1.3	1.3
pp_DDT	93.0	5.5	9.1	92.7	3.7	5.7	96.7	2.1	2.6	99.2	5.5	6.5
pretilachlor	101.8	3.0	9.0	101.1	3.4	5.8	101.5	2.9	8.3	107.0	3.3	7.5
prochloraz	96.3	6.4	9.4	100.2	2.7	3.4	96.8	1.9	7.2	101.7	6.4	7.6
procymidone	102.5	6.7	7.8	100.2	5.8	6.6	106.6	1.1	4.5	97.6	10.8	12.6
profenofos	92.1	3.8	4.0	91.5	8.9	14.2	101.9	0.2	3.6	91.8	7.1	8.3
prohydrojasmon	94.8	7.7	11.9	100.2	6.3	6.6	99.0	5.7	14.0	99.5	14.3	17.5
promecarb	95.4	7.5	9.8	95.8	3.8	17.1	107.5	3.7	4.5	106.1	3.7	4.6
prometryn	101.1	6.9	9.9	99.5	3.4	7.3	102.0	5.1	14.5	105.9	2.6	4.3
propachlor	95.2	6.8	13.0	99.2	7.5	8.7	89.6	5.9	11.0	90.7	4.2	9.0
propanil	100.5	4.6	6.7	100.0	7.0	13.1	103.4	2.3	7.1	112.0	2.6	3.1
propaphos	96.7	3.3	4.8	95.2	1.5	3.1	104.0	1.9	3.4	103.1	2.3	3.5
Propargite	95.3	2.9	11.0	95.6	6.8	10.8	94.1	3.0	13.2	95.7	21.6	26.4
propazine	96.1	5.6	10.7	100.6	6.6	9.3	106.2	6.0	6.8	109.9	6.7	6.8
propetamphos	101.5	5.7	9.4	90.8	7.3	17.2	103.8	3.8	4.4	103.6	3.9	5.6
propham	88.9	7.9	11.1	97.9	6.1	13.4	95.7	2.0	11.9	99.3	1.0	9.5
propiconazol_1	94.3	5.7	16.1	107.7	6.6	9.9	97.7	1.4	11.2	100.7	7.3	8.6
propiconazol_2	94.3	5.4	8.6	100.2	2.8	3.6	97.5	3.9	11.2	104.9	1.7	5.4
propoxur	94.4	2.0	7.3	102.3	4.4	7.0	91.1	8.0	18.0	93.8	6.0	6.8
propyzamid	99.6	4.9	5.5	98.7	5.4	7.1	103.5	0.7	8.0	99.8	8.8	9.1
prothiofos	86.8	4.4	4.8	95.4	6.7	10.4	98.8	1.0	9.9	93.6	5.8	9.8
pyraflufen_ethyl	104.0	5.6	10.8	101.4	4.0	8.9	109.9	11.5	11.7	100.2	4.7	7.2
pyrazophos	94.2	8.0	8.3	98.7	11.4	15.1	102.1	4.3	7.5	92.8	9.1	12.7
pyrethrins_1	97.8	20.6	25.2	69.5	35.3	52.6	—	—	—	—	—	—
pyrethrins_2	99.2	18.1	21.8	90.4	16.6	31.4	—	—	—	—	—	—
pyribtycarb	101.0	6.6	6.8	98.6	4.5	6.5	98.4	3.3	6.1	95.6	7.3	8.3
pyridaben	101.2	4.1	12.1	100.4	3.5	5.7	98.2	4.7	5.5	104.7	4.7	7.1
pyridalyl	87.0	10.0	15.7	89.0	9.5	11.3	25.8	38.6	45.3	19.2	28.2	32.0
pyridaphenthion	96.8	4.5	7.9	92.9	13.9	15.2	99.3	2.1	9.8	97.2	9.4	9.5
pyrifenoxE	99.9	5.0	10.0	96.9	4.5	7.6	94.8	4.3	10.5	105.3	6.3	9.2
pyrifenoXZ	99.0	8.6	9.1	105.3	7.1	14.2	82.8	9.7	17.3	91.1	3.4	6.7
pyrimethanil	96.0	2.0	4.1	100.0	4.4	6.7	115.1	7.3	9.7	102.7	2.8	6.4
pyrimidifen	60.8	8.7	20.2	72.5	8.4	32.0	53.8	6.3	46.4	61.4	19.3	20.1
pyriminobac_methyl_Z	103.2	8.1	11.1	101.0	3.9	4.1	99.8	4.9	5.6	98.1	2.5	3.1
pyriproxyfen	97.9	1.7	10.1	96.1	5.1	14.0	96.7	2.6	6.4	96.8	6.9	8.4
pyroquilon	94.7	4.4	15.3	94.1	5.3	12.9	103.5	4.4	6.8	99.9	3.9	4.1
quinalphos	83.5	5.5	18.6	95.8	3.1	3.3	106.0	1.9	4.2	95.9	8.9	12.7
quinoxaline(acn)	100.5	2.4	7.7	92.1	3.8	7.4	100.4	6.0	10.6	94.3	5.5	14.1
quinoxifen	97.9	6.0	8.3	96.5	2.3	5.0	98.8	3.0	8.1	96.7	4.0	4.9
quintozene	97.0	3.4	11.2	98.0	7.1	10.2	97.3	2.3	8.1	104.3	10.9	11.7
γ -BHC	98.1	4.7	10.0	91.9	3.0	16.6	97.5	3.3	6.7	99.0	3.8	4.7
resmethrin	82.2	3.9	7.3	85.3	7.5	14.4	88.2	4.3	13.3	109.8	18.8	22.9
salithion(Dioxabenzofos)	94.8	7.9	8.6	101.8	3.2	13.0	93.1	2.8	5.0	95.5	13.5	15.6
silafuofen	88.6	2.1	12.1	92.2	3.6	16.0	97.0	3.7	6.1	101.9	7.5	9.0

1) RSD_r=the relative standard deviation of repeatability(併行精度), RSD_R=the relative standard deviation of intermediate reproducibility(室内精度)

2)ほうれんそう, オレンジは1日2回5日間分析, にんじんは1日2回3日間分析 3)マトリックス添加標準により回収率を算出した。4) ⊖ はガイドラインの目標値を超えた項目

表 1 (Continued)

Pesticide Name	spinach 0.1 $\mu\text{g/g}$			orange 0.1 $\mu\text{g/g}$			carrot 0.1 $\mu\text{g/g}$			carrot 0.01 $\mu\text{g/g}$		
	Recovery %	RSD _r %	RSD _R %	Recovery %	RSD _r %	RSD _R %	Recovery %	RSD _r %	RSD _R %	Recovery %	RSD _r %	RSD _R %
simazine	98.9	6.9	13.3	108.2	1.6	14.7	89.8	7.3	17.3	111.5	4.1	10.3
simetryn	101.3	3.1	8.8	97.1	7.5	18.0	105.2	2.7	9.9	105.2	2.9	5.1
spirodiclofen	69.9	45.0	46.1	110.9	12.8	64.3	152.8	18.0	47.5	114.8	6.3	38.0
spiroxamine_1	92.9	12.0	12.1	91.3	5.6	8.7	91.0	4.9	6.0	96.3	15.1	20.1
spiroxamine_2	87.2	1.1	12.7	90.2	6.1	10.0	91.6	6.3	16.2	103.7	2.5	5.7
sulfotep	101.5	3.5	6.2	100.8	2.5	2.8	105.3	4.7	7.0	104.0	4.1	4.8
sulprofos	98.0	6.4	10.0	96.2	3.6	4.7	94.9	5.3	10.1	92.7	5.5	6.7
swep	94.4	6.4	14.6	93.9	4.3	17.1	92.7	3.8	13.4	101.6	6.1	24.5
TCMTB	93.1	5.7	7.3	97.7	13.3	13.3	92.2	4.3	4.7	80.1	17.1	20.2
tebuconazol	86.1	4.9	13.1	99.2	7.5	9.9	101.4	2.2	15.6	109.2	3.4	3.6
tebupirimfos	99.0	3.5	9.6	100.4	4.8	7.4	101.6	6.2	13.8	99.8	12.6	13.5
tecnazen	92.8	0.9	10.9	93.8	5.0	7.5	89.4	8.1	13.4	92.5	15.1	18.5
tefluthrin	96.8	3.4	10.7	101.4	6.0	12.1	96.2	7.1	10.8	89.5	5.1	6.3
terbacil	99.3	3.1	5.6	102.8	6.4	14.4	90.4	4.2	29.1	97.1	28.2	59.3
terbfos	89.1	7.9	9.3	87.1	5.3	10.6	101.2	9.7	12.3	88.5	17.7	21.2
terbucarb	103.2	2.6	10.6	107.2	6.4	6.9	108.2	1.8	9.5	100.2	4.6	5.2
terbutryn	97.0	8.7	12.3	98.8	4.2	6.1	100.7	4.2	13.8	110.2	5.5	7.9
terbutylazine	109.1	2.4	6.9	99.9	5.1	7.4	97.1	3.4	4.0	103.7	2.9	5.3
tetraconazole	98.6	3.2	7.2	103.4	2.6	3.3	98.6	3.5	17.4	98.1	7.9	10.2
tetradifon	104.7	5.6	10.6	101.2	4.5	5.5	108.0	1.9	6.0	97.1	7.4	14.1
tetramethrin	95.6	2.8	14.1	93.8	2.3	13.7	99.1	2.9	3.6	100.1	4.0	4.6
thenylchlor	94.0	4.4	10.4	101.4	3.3	5.0	94.2	5.4	14.9	99.7	6.7	9.9
thiazopyr	102.3	5.4	10.8	99.5	4.5	4.9	109.7	2.8	3.8	116.2	8.2	9.5
thiobencarb	96.5	4.0	5.2	95.9	5.3	6.1	101.5	3.3	6.2	95.6	1.1	9.7
thiocyclam	118.9	7.5	66.1	75.9	22.8	23.3	—	—	—	—	—	—
thiometon	89.0	5.9	10.4	96.3	7.3	10.4	85.0	5.6	7.2	93.0	9.5	20.4
tolclophos_methyl	98.6	4.0	5.7	96.3	8.7	11.5	102.9	4.7	5.8	97.0	10.9	10.9
tolfenpyrade	97.3	3.3	11.4	101.9	8.5	10.3	97.5	12.7	17.2	104.9	4.0	5.8
tolyfluanid	81.6	1.3	18.1	76.9	10.0	19.0	99.5	4.1	19.3	118.6	5.4	26.8
tolyfluanid_metabolite	102.0	4.6	10.7	73.4	17.8	17.8	110.8	10.0	11.9	87.1	23.5	23.9
trans_chlordane	94.8	5.7	8.5	92.0	4.5	5.9	97.7	11.0	19.4	76.8	3.2	3.3
trans_nonachlor	96.9	6.9	12.0	94.1	4.6	6.5	106.6	5.4	11.3	95.5	16.5	20.2
triadimefon	102.6	5.7	9.0	102.0	5.4	8.2	111.8	4.5	5.1	—	—	—
triadimenol_1	107.0	15.5	16.7	95.5	6.3	7.1	109.6	2.1	7.9	104.5	9.9	11.3
triadimenol_2	101.8	33.8	42.1	95.7	5.3	5.5	94.8	2.9	7.3	—	—	—
triallate	89.0	9.0	10.2	87.5	5.5	9.7	92.1	3.3	12.4	92.5	18.8	22.8
triazophos	95.4	3.1	7.3	92.4	10.2	12.1	107.2	0.6	9.0	107.0	2.7	15.6
tribufos(def)	97.4	4.2	11.4	92.9	9.4	9.4	92.4	3.3	37.4	80.2	18.4	48.8
trichlamide	36.4	52.5	55.4	47.4	46.7	48.1	86.4	9.8	10.7	—	—	—
tricyclazole	89.9	5.7	11.2	94.9	3.0	10.4	86.4	9.8	10.7	93.8	6.3	7.4
trifloxystrobin	110.3	6.0	9.7	100.7	5.9	6.4	102.5	0.7	1.6	96.4	9.3	10.9
triflumizole	90.2	9.0	14.5	98.7	2.6	6.7	109.5	6.1	6.3	83.3	19.8	23.7
triflumizole_metabolite	100.3	1.8	7.7	100.1	5.2	6.0	113.7	3.0	4.2	112.2	16.2	19.8
trifluralin	103.4	4.4	9.8	98.5	4.0	9.9	101.3	4.8	5.1	97.1	4.1	6.4
trinexapac-ethyl	96.9	4.9	12.1	106.7	8.1	9.8	24.4	7.3	62.0	16.7	8.6	173.3
uniconazole_P	110.7	4.5	6.4	94.5	4.5	8.2	100.9	7.7	8.0	90.9	6.2	17.1
vinclozolin	101.4	4.8	9.0	97.3	3.6	5.7	103.3	7.2	10.1	98.2	7.2	14.8
XMC	87.8	6.5	10.7	96.6	6.2	12.6	93.8	5.6	6.7	98.9	3.4	3.8
xylylcarb	94.7	5.0	10.6	99.1	2.2	3.5	82.1	10.7	13.1	108.4	5.9	6.5
zoxamide	78.7	3.4	10.6	88.2	12.6	17.3	99.6	6.1	8.8	93.8	10.8	19.9

1) RSD_r=the relative standard deviation of repeatability(併行精度), RSD_R=the relative standard deviation of intermediate reproducibility(室内精度)

2)ほうれんそう, オレンジは1日2回5日間分析, にんじんは1日2回3日間分析 3)マトリックス添加標準により回収率を算出した。4) □ はガイドラインの目標値を超えた項目

表2 Recoveries of fortified pesticides monitored by LC/MS

Pesticide Name	spinach 0.1 $\mu\text{g/g}$			orange 0.1 $\mu\text{g/g}$			carrot 0.1 $\mu\text{g/g}$			carrot 0.01 $\mu\text{g/g}$		
	Recovery %	RSD _r %	RSD _R %	Recovery %	RSD _r %	RSD _R %	Recovery %	RSD _r %	RSD _R %	Recovery %	RSD _r %	RSD _R %
abamectin	90.8	14.5	14.6	95.8	5.4	9.9	88.8	10.2	11.2	99.1	8.6	26.9
acephate	76.2	7.3	19.9	59.7	17.8	37.5	73.2	13.9	25.0	75.0	56.7	69.5
acetamiprid	95.6	3.1	6.6	99.6	6.3	9.1	95.1	6.1	7.2	96.2	10.4	12.5
acibenzolar_s_methyl	89.7	3.3	6.8	91.6	6.8	7.7	81.2	11.8	13.4	70.8	11.7	12.0
alanycarb	—	—	—	4.2	28.3	66.0	—	—	—	—	—	—
aldicarb_sulfone	91.8	2.4	3.4	84.5	12.4	13.6	84.0	14.8	16.1	76.3	22.2	23.8
azamethiphos	88.8	9.1	11.0	98.5	5.5	17.3	81.7	12.1	15.1	85.3	8.0	20.0
bensulide	92.2	43.3	57.0	90.3	18.2	21.0	75.0	5.1	16.7	56.2	30.5	61.3
benzobicyclon	57.0	21.7	44.6	30.7	38.1	74.2	65.0	8.2	12.2	65.9	12.5	13.9
benzofenap	92.2	3.4	3.7	94.0	7.1	9.6	84.4	3.1	15.0	96.5	8.7	9.6
boscalid	95.2	2.7	5.1	80.9	12.7	14.4	101.1	3.3	3.8	99.8	5.4	6.1
butafenacil	91.0	1.7	5.8	93.0	2.3	8.9	95.7	6.2	6.2	87.9	14.3	26.8
carbaryl	93.9	2.1	2.2	88.4	12.8	16.7	99.5	12.2	17.6	90.0	14.0	22.6
carbofuran	95.1	3.4	5.5	91.1	9.7	10.1	83.6	2.7	3.2	81.9	6.4	7.4
carpropamid	91.9	5.6	6.3	91.5	3.7	6.5	91.5	7.2	9.9	81.0	17.7	21.3
chlorfluazuron	94.7	6.2	15.2	85.2	18.1	19.0	55.6	12.5	52.4	59.8	16.3	49.1
chloridazon	91.2	1.2	5.2	91.3	3.8	4.0	88.1	3.8	16.1	93.0	3.2	3.5
chromafenozide	91.5	2.8	3.5	95.3	12.8	16.1	92.0	5.1	14.3	87.9	8.8	9.6
clofentezine	93.0	1.4	2.1	92.7	10.9	11.5	85.7	11.7	12.5	101.0	8.6	18.1
clomeprop	89.5	4.5	5.4	92.5	5.7	6.4	81.1	10.6	15.4	89.9	8.5	10.8
cloquintocet_l_methylhexylester	89.0	2.4	4.4	92.7	9.9	10.7	96.9	4.8	8.3	96.8	10.0	10.3
clothianidin	93.2	5.5	6.2	94.5	2.9	3.4	87.5	7.8	9.5	90.3	10.2	12.1
CPF	88.6	4.5	10.1	94.0	5.6	7.4	90.8	5.0	12.5	77.1	16.4	18.4
cumyluron	94.8	2.4	4.0	89.8	3.6	7.8	95.1	4.6	5.5	88.1	7.7	8.5
cyazofamid	88.7	9.7	10.8	94.6	5.0	5.4	96.4	10.3	18.4	68.1	31.4	52.2
cycloate	89.3	6.1	7.1	82.1	7.8	9.4	72.4	9.9	17.7	86.0	9.2	12.4
cycloxydim	33.4	23.6	76.3	42.0	42.3	82.3	53.6	19.9	51.9	49.7	19.7	61.5
cyflufenamid	69.2	23.3	42.3	68.6	35.2	44.0	114.7	19.2	23.7	101.0	3.3	6.1
cymoxanil	91.6	3.9	4.9	87.7	8.8	17.6	90.1	7.1	10.8	80.2	17.9	21.8
daimuron	96.1	3.3	5.4	89.0	3.5	5.7	97.5	6.1	7.4	90.6	4.7	10.3
diafenthiuron_urea	89.7	3.5	5.4	91.8	7.8	10.1	96.2	7.7	19.3	96.5	5.9	8.7
difenzoquat_methylsulfate	99.7	2.9	12.3	95.3	8.0	14.2	99.0	6.0	10.6	94.8	6.9	8.1
diflubenzuron	94.7	1.9	4.7	94.2	10.9	16.3	107.4	7.7	8.5	96.1	6.2	7.3
dimethirimol	88.3	2.9	3.1	56.2	10.7	60.2	83.3	19.8	20.7	78.6	26.8	27.3
dimethomorph_E	87.0	4.5	10.4	90.2	10.6	11.8	81.1	10.1	17.2	83.2	13.8	15.4
dimethomorph_Z	94.3	4.7	5.0	85.8	13.6	16.2	89.0	8.2	27.1	79.1	25.0	27.1
dithianon	105.6	3.9	16.7	102.5	9.3	9.9	76.7	36.4	48.0	78.6	6.9	19.9
diuron	90.8	10.5	12.4	86.4	13.5	14.9	90.5	12.3	13.9	74.5	20.6	42.0
emamectin_FA_B1a	94.8	6.6	6.7	98.6	4.1	8.5	101.1	7.6	8.6	96.0	7.3	15.6
emamectin_MFA_B1a	76.7	13.5	28.3	84.1	17.5	18.8	85.8	26.0	31.6	87.1	4.0	9.0
epoxiconazole	90.4	1.8	3.5	86.0	8.2	13.0	90.8	15.3	17.8	97.1	16.0	29.0
ethchlorzate	92.0	4.0	6.3	89.8	4.6	10.1	90.5	3.9	6.1	91.6	15.3	17.8
famoxadone	59.6	56.9	62.1	53.1	31.3	65.7	90.9	5.6	6.7	85.2	7.8	15.1
fenamidone	90.6	3.7	5.9	89.2	12.3	12.7	99.0	3.6	6.8	111.1	13.6	16.1
fenobucarb	91.7	4.4	5.7	91.4	4.2	8.0	87.6	4.9	11.6	81.2	22.9	26.8
fenoxaprop-ethyl	93.8	2.0	5.0	89.5	5.6	10.0	89.0	5.1	5.3	85.3	12.3	18.0
fenoxaprop-p-ethyl	93.9	4.7	5.6	93.5	2.4	4.5	88.7	3.6	5.6	88.2	2.4	14.8
fenpyroximate	93.0	4.8	5.1	80.5	33.8	55.7	100.3	21.7	26.0	79.0	9.4	19.1
ferimzone (E)	92.5	3.0	3.9	91.5	4.1	6.0	96.0	6.5	8.1	92.0	12.3	17.0
ferimzone (Z)	88.5	2.8	6.7	92.4	8.8	13.1	84.0	4.7	5.4	80.9	7.9	11.9
flufenacet	93.7	13.9	16.0	79.6	19.6	23.8	111.6	9.8	11.8	93.3	4.7	7.3
flufenoxuron	96.8	5.1	8.0	93.3	3.2	5.9	107.5	9.8	12.7	101.2	1.0	1.5
flumioxazin	84.8	4.8	16.3	77.6	37.4	37.7	89.4	5.5	6.8	82.0	12.4	12.5
fluometuron	89.2	4.1	4.6	90.4	4.9	6.0	83.7	5.6	6.4	94.8	17.1	19.3
fluquinconazole	96.7	2.3	10.7	87.4	8.0	11.8	91.6	10.5	12.4	79.3	34.1	42.6
fluridon	93.7	3.1	4.0	78.4	11.8	17.0	100.6	2.7	6.5	94.8	6.8	7.5
formamidine_hydrochloride	86.8	5.4	7.3	83.2	12.2	18.6	77.7	13.3	14.6	90.9	6.7	11.5
formetanate_hydrochloride	87.0	13.8	13.9	93.7	13.7	16.0	82.2	5.1	11.4	83.1	5.6	17.2
fosthiazate	96.0	2.9	3.2	91.3	6.9	7.9	89.7	5.8	6.8	87.0	4.1	6.5
furametpyr	95.3	3.1	4.3	87.3	10.1	15.4	102.1	8.9	9.5	94.2	8.3	9.5

1) RSD_r=the relative standard deviation of repeatability(併行精度), RSD_R=the relative standard deviation of intermediate reproducibility(室内精度)

2) ほうれんそう, オレンジは1日2回5日間分析, にんじんは1日2回3日間分析 3)マトリックス添加標準により回収率を算出した。4) □ はガイドラインの目標値を超えた項目

表2 (Continued)

Pesticide Name	spinach 0.1 $\mu\text{g/g}$			orange 0.1 $\mu\text{g/g}$			carrot 0.1 $\mu\text{g/g}$			carrot 0.01 $\mu\text{g/g}$		
	Recovery	RSD _r	RSD _R	Recovery	RSD _r	RSD _R	Recovery	RSD _r	RSD _R	Recovery	RSD _r	RSD _R
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
furathiocarb	96.9	6.2	7.6	94.4	2.8	4.1	94.5	8.1	9.5	97.0	3.0	3.7
hexaconazole	90.4	6.5	8.7	87.2	9.8	17.7	83.5	11.2	12.0	75.7	14.4	30.2
hexaflumuron	94.3	2.7	3.3	98.1	2.2	6.9	102.8	2.8	3.7	89.9	7.9	9.1
hexythiazox	95.7	2.4	3.1	82.0	7.3	14.6	92.7	7.5	9.9	97.4	5.8	6.6
hydramethylnon	0.4	68.4	2223.0	19.1	31.5	206.5	2.1	37.8	80.6	5.5	18.7	26.3
imazalil	84.3	5.3	6.1	87.0	3.6	4.7	71.2	4.4	11.8	73.2	10.2	11.6
imibenconazole	94.4	3.8	3.8	97.8	1.4	1.9	88.6	7.3	15.2	86.0	8.1	12.7
imibenconazole-debenzyl	92.0	2.8	3.8	93.4	4.2	6.7	93.3	1.1	2.8	86.5	4.6	19.1
imidacloprid	91.4	1.1	6.8	92.1	5.5	6.8	89.6	5.5	6.6	94.3	5.2	5.6
inabenfide	25.9	31.6	41.3	26.9	6.9	51.1	29.7	13.0	61.3	18.7	18.0	72.9
indoxacarb	96.2	48.1	56.0	86.6	8.2	12.0	112.7	6.2	11.8	194.8	65.7	75.6
iprobentpos	89.5	4.8	11.2	92.0	6.9	8.3	83.0	13.4	15.7	85.0	11.9	12.9
iprovalicarb	91.2	5.3	9.1	—	—	—	101.7	6.1	16.8	97.8	6.1	7.1
isouron	94.9	4.2	4.9	94.7	9.6	10.6	84.8	8.5	8.8	94.4	7.6	8.3
linuron	89.4	8.8	11.6	84.1	10.8	11.4	95.7	1.3	17.1	87.1	16.0	19.5
lufenuron	87.1	18.1	21.3	75.0	17.7	20.4	108.9	38.7	46.7	118.5	10.8	27.5
mefenoxam	91.7	4.0	6.3	89.2	6.9	17.3	89.6	8.2	15.9	85.9	9.8	10.0
mepanipyrim	93.0	5.9	6.7	93.8	2.5	4.5	94.3	2.4	7.3	97.9	5.8	6.2
methabenzthiazuron	93.9	2.9	4.2	94.2	3.3	3.5	91.0	1.6	3.8	74.6	12.5	17.2
methamidophos	85.9	5.2	6.0	73.8	6.5	8.0	70.5	11.5	12.6	86.3	12.4	18.3
methiocarb	97.5	1.0	1.2	91.7	8.6	13.6	94.9	2.8	5.0	84.0	14.0	15.3
methiocarb_sulphone	82.9	5.2	15.7	101.0	6.8	7.7	84.6	11.5	12.5	82.8	19.6	22.3
methomyl	74.1	6.9	15.5	83.9	6.8	19.5	—	—	—	—	—	—
methoxyfenozide	88.1	5.4	6.7	91.8	4.4	5.0	105.4	8.3	11.4	84.7	17.2	20.8
monolinuron	89.7	4.1	9.9	80.4	12.7	14.9	84.2	13.4	20.9	55.7	26.0	38.9
naproanilide	102.1	3.2	14.8	92.9	6.0	6.2	91.2	1.9	8.6	92.3	3.7	6.6
napropamide	94.3	4.8	5.1	98.2	2.3	4.4	100.9	2.7	8.7	89.4	7.3	11.3
omethoate	89.3	4.1	6.4	86.1	8.3	10.8	90.5	4.1	14.5	87.6	5.1	9.1
oryzalin	94.0	0.1	0.6	97.2	6.8	14.3	98.6	11.5	18.0	100.6	2.2	3.8
oxycarboxin	75.2	7.5	14.3	58.9	17.1	25.5	61.8	12.2	23.8	84.5	12.8	17.0
pencycuron	97.9	2.3	2.4	93.3	4.0	4.2	107.0	7.0	12.3	92.9	7.2	7.2
picolinafen	94.1	4.6	5.1	100.8	5.9	16.0	108.5	10.2	12.2	85.5	15.8	19.1
pirimicarb	92.9	1.9	6.7	87.9	4.9	5.7	88.1	1.3	3.2	87.4	4.7	7.5
propamocarb	91.0	2.8	5.5	77.0	5.8	16.4	61.1	18.1	27.5	85.0	13.7	16.6
propaquizafop	84.2	7.7	18.5	76.2	9.9	16.2	75.6	11.7	14.1	81.2	5.2	21.1
propiconazole	93.6	2.6	3.2	94.8	1.3	3.6	92.8	5.6	5.9	96.3	3.9	4.5
pyraclofos	92.6	4.3	4.7	96.8	6.3	8.4	94.7	5.2	11.5	95.3	5.1	11.5
pyraclostrobin	94.3	4.4	5.0	85.6	12.6	18.3	88.6	10.9	12.2	90.3	7.2	7.8
pyrazoxyfen	91.0	5.2	6.3	81.8	6.8	16.0	95.9	12.3	16.6	86.8	18.7	21.0
pyrifthalid	95.6	2.9	3.3	94.8	4.0	4.7	97.8	5.1	6.1	91.5	12.0	23.0
quizalofop-ethyl	94.4	2.3	3.6	93.5	9.6	10.2	90.9	5.8	8.0	88.6	2.9	16.9
simeconazole	93.9	3.4	3.5	93.8	3.8	5.2	86.8	0.7	8.9	100.0	13.4	17.7
spinosyn_A	91.9	2.0	4.1	94.2	3.5	7.0	85.5	10.9	14.3	90.1	9.2	10.1
spinosyn_D	90.7	3.3	3.6	94.5	6.0	12.7	82.2	8.3	11.7	88.8	14.7	17.2
tebufenozide	95.6	2.9	2.9	93.3	12.1	14.0	97.8	3.4	3.9	99.0	2.6	4.4
tebufenpyrad	93.2	3.8	6.2	94.7	1.6	2.6	93.3	10.1	12.3	85.4	10.9	11.7
tebuthiuron	92.5	7.8	7.8	93.6	6.3	10.8	88.8	9.9	13.4	87.2	9.5	29.1
teflubenzuron	65.6	27.7	85.2	97.3	1.9	2.7	93.7	23.1	25.3	—	—	—
tetrachlorvinphos	93.6	2.2	3.5	90.9	8.0	9.0	93.2	6.4	7.7	76.2	38.0	45.6
thiabendazol	34.0	31.0	34.2	76.9	9.1	26.0	70.9	11.0	13.1	70.3	12.0	24.7
thiacroprid	94.0	3.2	3.5	91.7	6.3	9.4	91.0	11.0	17.3	103.7	2.8	11.9
thiamethoxam	94.7	2.4	2.6	95.2	3.2	5.8	83.0	10.9	17.0	91.4	8.3	9.8
thifluzamide	92.1	3.0	3.7	95.2	1.5	2.0	111.5	5.0	5.2	84.5	12.8	20.5
thiodicarb	66.8	37.4	55.6	83.2	17.3	61.4	93.3	6.9	7.7	—	—	—
tolfenpyrad	108.9	3.5	31.6	88.9	14.7	16.0	103.5	15.2	18.2	83.4	18.7	21.7
tralkoxydim	13.5	74.2	108.9	30.5	19.1	109.5	47.9	24.9	79.0	62.6	7.7	74.7
tridemorph	86.1	3.0	4.4	93.6	3.4	7.4	88.2	5.6	6.2	95.7	11.5	13.2
triflumuron	118.3	12.5	57.2	92.2	18.5	20.8	103.1	10.7	15.7	68.9	32.8	39.3
triticonazole	92.6	5.8	9.7	87.4	11.2	13.7	83.7	28.8	38.6	78.5	11.5	41.1

1) RSD_r=the relative standard deviation of repeatability(併行精度), RSD_R=the relative standard deviation of intermediate reproducibility(室内精度)

2)ほうれんそう, オレンジは1日2回5日間分析, にんじんは1日2回3日間分析 3)マトリックス添加標準により回収率を算出した。4) □ はガイドラインの目標値を超えた項目