

LC-MS/MSを用いた農薬残留分析における検査部位変更の影響

ーメロン、キウイの妥当性評価及び残留実態調査ー

上條 恭子^a, 富澤 早苗^a, 藤原 卓士^a, 山本 和興^{b,c}, 齋藤 友里^a,
高田 朋美^a, 小鍛冶 好恵^a, 大澤 佳浩^{b,d}, 野口 舞子^a, 田原 正一^a

近年、日本の残留農薬分析の分野では農作物の検査部位の国際標準化が進められ、2019年の厚生労働省通知以降、検査部位の見直しが段階的に行われている。本研究では、QuEChERsを応用した当研究室の従来法が、新たに設定された検査部位にも適用可能かを検証した。都内で流通量の多いメロン及びキウイを対象に、従来の検査部位である果肉と、新たに設定された全果について、178化合物（異性体及び代謝物を含む）の妥当性評価試験を実施した。その結果、厚生労働省通知による妥当性評価ガイドラインに適合した化合物数は、メロンでは0.01 µg/g添加時に果肉157, 全果159, 0.1 µg/g添加時に果肉162, 全果160だった。キウイでは、0.01 µg/g添加時に果肉152, 全果155, 0.1 µg/g添加時には果肉154, 全果160だった。各作物での検査部位による大きな差は認められず、従来法は全果にも適用可能であった。さらに、2019年度から2024年度にかけて都内流通のメロン15検体及びキウイ44検体について実態調査を行い、果肉と全果の対象化合物の検出状況を比較した。メロンにおいては果肉からは検出せず、全果で定量下限値以上検出した化合物はダイアジノン（0.03 ppm）、イミダクロプリド（0.05 ppm）、メタラキシル（0.02 ppm）だった。一方、果肉及び全果の両方から検出した化合物は高い浸透移行性を持つネオニコチノイド系農薬等であった。キウイにおいては、果肉及び全果のいずれからでも定量下限値を超える化合物は検出されなかった。

キーワード：残留農薬、検査部位、メロン、キウイ、液体クロマトグラフタンデム型質量分析計、妥当性評価、実態調査

は じ め に

近年、残留農薬分析の分野では、農作物の分類や検査部位などの点で国際的な食品規格であるCodex規格との整合が推進されている¹⁾。2019年の厚生労働省による通知以降、一部の農作物の検査部位が段階的に見直されており、メロン及びキウイでは、従来は種子を含む可食部とされていたが、新たに果皮を含む全果が設定された²⁾。なお、果実では果肉と果皮では構成する成分に差があるため、農薬の残留傾向も部位により差が生じることがある。実際に、すいかやチェリートマトなどでは部位ごとのマトリクスの違いが分析時の農薬の回収率や測定値に影響を及ぼすことが報告されている^{3,4)}。そのため、果実においては、可食部に設定された残留農薬基準値を全果にそのまま適用することは適切ではなく、検査部位の設定は農薬ごとに慎重に検討されている⁵⁾。現在、一部の農作物ではCodex規格⁶⁾に準拠して農作物全体を検査する農薬と、従来どおり可食部を対象とする農薬が混在している状況にある。

本研究では、東京都内に広く流通し消費量の多いメロン及びキウイを対象に、我々が従来の検査部位に対して用

いていた試験法（以下、従来法とする）が、厚生労働省通知により新たに設定された検査部位である全果にも適用可能かを検証した。さらに、検査部位が変更された2019年度から2024年度にかけて、都内に流通していたこれらの農作物について実態調査を実施し、検査部位の変更前後における各検査部位からの農薬検出状況を比較した結果について報告する。

実 験 方 法

1. 試料

妥当性評価試験においては、都内で流通の多い品種を用いた。メロンは果肉が緑色でネット状の外皮を有する品種（アムスメロン）を、キウイはグリーンキウイを選択した。ブランク試料には、これらのメロン及びキウイを測定し、今回調査対象とした化合物の残留がないことを確認したものを使用した。

実態調査においては、2019年度から2024年度にかけて東京都内で流通していたメロン15検体（海外産8検体、国内産7検体）及びキウイ44検体（海外産43検体、国内産1検

^a 東京都健康安全研究センター食品化学部残留物質研究科
169-0073 東京都新宿区百人町3-24-1

^b 当時：東京都健康安全研究センター食品化学部残留物質研究科

^c 現所属：環境局多摩環境事務所
190-0022 東京都立川市錦町4-6-3

^d 現所属：東京都市場衛生検査所
120-0038 足立区千住橋戸町50

Table 1. LC-MS/MS Conditions

Method 1

<u>UPLC system</u>	ACQUITY UPLC I-Class (Waters Corporation)
Column	ACQUITY UPLC HSS-T3 (Waters Corporation, 2.1 mm i.d.×100 mm, 1.8 µm)
Column temperature	40°C
Flow rate	0.4 mL/min
Mobile phase	(A) 0.1 vol% formic acid in water (B) 0.1 vol% formic acid in acetonitrile
Gradient	(A% : B%) = Initial (99 : 1) → 1.0 min (99 : 1) → 9.0 min (5 : 95) → 12.0 min (5 : 95) → 12.1 min (99 : 1) → 15.0 min (95 : 5)
Injection volume	1 µL
<u>MS system</u>	MS/MS: Xevo TQS-Micro (Waters Corporation)
Ionization	ESI (+)
Capillary voltage	1 kV
Source temperature	150°C
Desolvation temperature	500°C
Cone gas	Argon 50 L/hr
Desolvation gas	Nitrogen 1200 L/Hr
Analysis mode	Multiple reaction monitoring (MRM)

Method 2

<u>HPLC system</u>	ACQUITY UPLC H-Class (Waters Corporation)
HPLC column	InertSustain C18 (GL Sciences Inc., 2.1 mm i.d. × 50 mm, 2 µm)
Column temperature	40°C
Flow rate	0.3 mL/min
Mobile phase	(A) 5 mmol/L ammonium acetate in water (B) 5 mmol/L ammonium acetate in methanol
Gradient	(A% : B%) = Initial (95 : 5) → 1.0 min (95 : 5) → 2.0 min (60 : 40) → 8.0 min (5 : 95) → 12.5 min (5 : 95) → 12.6 min (95 : 5) → 20.0 min (95 : 5)
Injection volume	2 µL
<u>MS system</u>	MS/MS: QTRAP 5500 system (SCIEX)
Ionization	ESI (+)
IonSpray voltage	5500 V
IonSource temperature	350°C
Curtain gas	Nitrogen 30 psi
Collision gas	Nitrogen 8 psi
Analysis mode	Multiple reaction monitoring (MRM)

体)を対象とした。各検体は、果皮を除き種子を含んだ果肉と、種子及び果皮を含む全果とに分け、それぞれを試験に供した。試料は、包丁で粗刻後、フードプロセッサーで均一に粉砕し、試験に供するまで-20°Cで保存した。

2. 試薬

混合標準品は、関東化学(株)製農薬混合標準液54, 58, 74, 75, 76, 78及び85を使用した。自家調製混合標準溶液には、富士フイルム和光純薬(株)製及び関東化学(株)製の残留農薬試験用の標準品を用いた。

抽出に用いた試薬は、富士フイルム和光純薬(株)製の残留農薬・PCB試験用アセトン、アセトニトリル、トルエン及びヘキサンと、特級塩化ナトリウム、クエン酸三ナトリウム、クエン酸水素二ナトリウム、炭酸ナトリウム及び無水硫酸マグネシウムを使用した。

LC-MS/MS測定に用いた試薬は、富士フイルム和光純薬(株)製のLC/MS用アセトニトリル、ギ酸、メタノールと、HPLC用1 mol/L酢酸アンモニウム溶液を使用した。

精製用ミニカートリッジには、メルク社製Supelclean™ ENVI-Carb™ II/PSA (300 mg/600 mg)を、使用前にアセトン及びアセトニトリル：トルエン (3 : 1) でコンディショニングして使用した。

3. 装置

分析は2台のLC-MS/MSで実施した。移動相にアセトニトリルを用いたMethod 1、メタノールを用いたMethod 2のそれぞれ異なる分析条件で行った⁷⁾。各装置の分析条件は、Table 1, 2及び3に示した。

Table 2. LC-MS/MS Parameters of Method 1

	Analyte	Transition (m/z)		Cone Voltage (V)		Collision Energy (V)	
		Quan	Qual	Quan	Qual	Quan	Qual
1	Acephate	184 > 49	184 > 125	5	5	20	18
2	Ametryn	228 > 186	228 > 68	38	38	18	36
3	Anilofos	368 > 199	368 > 125	30	30	15	34
4	Benalaxyl	326 > 148	326 > 91	26	26	20	34
5	Benfuracarb	411 > 195	411 > 190	5	5	23	13
6	Bitertanol	338 > 99	339 > 70	21	21	8	16
7	Buprofezin	306 > 201	306 > 57	31	31	12	20
8	Chlorfenvinphos	359 > 155	359 > 99	28	28	12	10
9	Chlorfluazuron	540 > 383	540 > 158	42	42	20	20
10	Clethodim	360 > 164	360 > 268	25	25	20	10
11	Cyproconazole	292 > 125	292 > 70	36	36	24	18
12	Diazinon	305 > 169	305 > 97	31	31	22	35
13	Diethofencarb	268 > 226	268 > 124	28	28	10	40
14	Difenoconazole	406 > 251	406 > 111	46	46	25	60
15	Dimethametryn	256 > 186	256 > 71	42	42	20	32
16	Dimethenamid	276 > 244	276 > 168	26	26	14	26
17	Dimethoate	230 > 199	230 > 125	24	24	10	20
18	Edifenphos	311 > 111	311 > 109	32	32	26	32
19	Ethoprophos	243 > 131	243 > 97	32	32	31	20
20	Fenbuconazole	337 > 125	337 > 70	38	38	20	36
21	Fenpropimorph	304 > 147	304 > 57	50	50	28	30
22	Flamprop-methyl	336 > 105	336 > 77	24	24	16	48
23	Flubendazole	314 > 282	314 > 123	68	68	25	35
24	Flusilazole	316 > 247	316 > 165	36	36	18	28
25	Flutolanil	324 > 262	324 > 65	34	34	18	40
26	Flutriafol	302 > 70	302 > 123	32	32	29	18
27	Hexaconazole	314 > 70	314 > 159	40	40	22	28
28	Isocarbofos	291 > 231	291 > 121	21	21	13	30
29	Isoprocarb (MIPC)	194 > 95	194 > 137	24	24	8	14
30	Isoprothiolane	291 > 231	291 > 189	26	26	12	22
31	Isoxathion	314 > 105	314 > 97	31	31	14	35
32	Kresoxim-methyl	314 > 267	314 > 116	15	24	5	12
33	Malathion	331 > 127	331 > 99	20	20	12	24
34	Mepronil	270 > 119	270 > 91	36	36	28	44
35	Metaxyl ^a	280 > 220	280 > 192	26	26	13	17
36	Methamidophos	142 > 94	142 > 125	28	28	13	13
37	Myclobutanil	289 > 125	289 > 70	34	34	32	18
38	Omethoate	214 > 183	214 > 125	26	26	11	22
39	Oxadixyl	279 > 219	279 > 132	40	40	10	34
40	Paclobutrazol	294 > 125	294 > 70	36	36	38	20
41	Phosphamidon	300 > 174	300 > 127	28	28	14	25
42	Piperonyl butoxide	356 > 177	356 > 119	26	26	11	37
43	Piperophos	354 > 171	354 > 143	31	31	22	32
44	Pirimiphos methyl	306 > 164	306 > 108	36	36	22	32
45	Profenofos	373 > 303	373 > 128	36	36	20	40
46	Prometryn	242 > 200	242 > 158	26	26	17	25
47	Propachlor	212 > 170	212 > 94	31	31	14	25
48	Propiconazole	342 > 159	342 > 69	46	46	34	22
49	Pyrazophos	374 > 222	374 > 194	44	44	22	32
50	Pyridaben	365 > 309	365 > 147	28	28	12	24
51	Pyrimethanil	200 > 107	200 > 82	51	51	24	24
52	Pyriproxyfen	322 > 96	322 > 227	32	32	14	14
53	Quinalphos	299 > 163	299 > 97	24	24	24	30
54	Simazine	202 > 124	202 > 96	40	40	16	22
55	Tebuconazole	308 > 70	308 > 125	40	40	22	40
56	Tebufenpyrad	334 > 145	334 > 117	52	52	28	34
57	Tepraloxym	342 > 250	342 > 166	26	40	12	20
58	Tetraconazole	372 > 159	372 > 70	41	41	30	20
59	Triadimefon	294 > 197	294 > 69	31	31	15	20
60	Triadimenol	296 > 70	296 > 99	18	18	12	15
61	Triazophos	314 > 162	314 > 119	31	31	18	35
62	Tricyclazole	190 > 163	190 > 136	41	41	22	27

a: Includes Mefenoxam

Table 3. LC-MS/MS Parameters of Method 2

Analyte	Transition (m/z)		DP ^a (V)		EP ^b (V)		CE ^c (V)		CXP ^d (V)	
	Quan	Qual	Quan	Qual	Quan	Qual	Quan	Qual	Quan	Qual
1 Abamectin	891 > 305	891 > 567	76	76	10	10.5	35	25	8	8
2 Acetamiprid	223 > 126	223 > 73	85	85	10	10	29	77	8	8
3 Aldicarb	208 > 116	208 > 89	46	46	10	10	11	20	8	8
4 Aldoxycarb	223 > 148	223 > 86	81	81	10	10	15	25	8	8
5 Aminocarb	209 > 152	209 > 137	80	80	10	10	21	33	8	8
6 Azamethiphos	325 > 183	325 > 112	51	51	10	10	21	51	8	8
7 Azinphos-methyl	318 > 160	318 > 132	56	56	10	10	13	21	8	8
8 Azoxystrobin	404 > 372	404 > 344	71	71	10	10	19	29	8	8
9 Bendiocarb	224 > 167	224 > 109	68	68	10	10	12	25	8	8
10 Bensulfuron-methyl	411 > 149	411 > 91	81	81	10	10	23	81	10	10
11 Benzofenap	431 > 105	431 > 119	91	91	10	10	45	27	8	8
12 Boscalid	343 > 307	343 > 140	106	106	10	10	27	27	8	8
13 Butachlor	312 > 238	312 > 162	81	81	10	10	9	31	14	10
14 Butafenacil	492 > 331	492 > 180	66	66	10	10	29	63	8	8
15 Carbaryl	202 > 145	202 > 127	66	66	10	10	16	39	8	8
16 Carbofuran	222 > 165	222 > 123	65	65	10	10	17	29	8	8
17 Carbofuran-3-hydroxy	238 > 181	238 > 163	96	86	10	10	15	21	12	10
18 Carpropamid	336 > 139	336 > 103	76	76	10	10	27	55	8	8
19 Chloridazon	222 > 92	222 > 65	90	90	10	10	35	56	8	8
20 Chloroxuron	291 > 72	291 > 164	81	81	10	10	41	23	8	8
21 Chlorpyrifos	350 > 198	350 > 97	36	36	10	10	25	51	12	14
22 Chromafenozide	395 > 175	395 > 147	56	56	10	10	23	61	8	8
23 Clofentezine	303 > 138	303 > 102	91	91	10	10	21	47	8	8
24 Cloquintocet-mexyl	336 > 238	336 > 192	51	51	10	10	21	37	8	8
25 Clothianidin	250 > 169	250 > 132	66	66	10	10	17	21	8	8
26 CPF	199 > 128	199 > 126	90	90	10	10	30	30	8	8
27 Cumyluron	303 > 185	303 > 125	71	71	10	10	17	43	8	8
28 Cyantraniliprole	473 > 284	473 > 112	71	71	10	10	19	81	16	8
29 Cycloate	216 > 154	216 > 83	56	56	10	10	17	19	8	8
30 Cyflufenamid	413 > 295	413 > 203	81	81	10	10	21	57	8	8
31 Cyprodinil	226 > 93	226 > 77	96	96	10	10	45	63	8	8
32 Daimuron	269 > 151	269 > 91	76	76	10	10	17	55	8	8
33 Diflubenzuron	311 > 158	311 > 141	111	111	10	10	21	37	8	8
34 Dimethirimol	210 > 71	210 > 140	86	86	10	10	45	31	8	8
35 Dimethomorph (E)	388 > 301	388 > 165	76	76	10	10	27	43	8	8
36 Dimethomorph (Z)	388 > 301	388 > 165	76	76	10	10	27	43	8	8
37 Dinotefuran	203 > 113	203 > 129	75	75	10	10	17	17	8	8
38 Diuron	233 > 72	233 > 160	81	81	10	10	35	35	8	8
39 EPN	324 > 296	324 > 157	16	16	10	10	19	29	10	8
40 Epoxiconazole	330 > 121	330 > 101	76	76	10	10	27	63	8	8
41 Ethion	385 > 199	385 > 143	81	81	10	10	15	35	14	24
42 Fenamidone	312 > 92	312 > 236	56	56	10	10	37	21	8	8
43 Fenobucarb	208 > 95	208 > 152	62	62	10	10	19	11	8	8
44 Fenoxaprop-ethyl	362 > 288	362 > 121	86	86	10	10	23	37	8	8
45 Fenoxycarb	302 > 88	302 > 116	63	63	10	10	28	16	8	8
46 Fenpyroximate (E)	422 > 366	422 > 135	66	66	10	10	23	43	8	8
47 Fenpyroximate (Z)	422 > 366	422 > 135	66	66	10	10	23	43	8	8
48 Fensulfothion	309 > 157	309 > 235	131	131	10	10	33	29	10	14
49 Ferimzone	255 > 91	255 > 132	85	85	10	10	45	27	8	8
50 Flonicamid	230 > 203	230 > 174	80	80	10	10	25	25	8	8
51 Flufenacet	364 > 152	364 > 194	46	46	10	10	27	17	8	8
52 Flufenoxuron	489 > 158	489 > 141	121	121	10	10	27	57	8	8
53 Fluridone	330 > 310	330 > 259	106	106	10	10	37	59	8	8
54 Furametpyr	334 > 157	334 > 290	86	86	10	10	39	23	8	8
55 Furathiocarb	383 > 252	383 > 195	67	67	10	10	17	24	8	8
56 Hexythiazox	353 > 228	353 > 168	96	96	10	10	21	33	8	8
57 Imazalil	297 > 159	297 > 255	61	61	10	10	31	21	8	8
58 Imazosulfuron	413 > 153	413 > 258	76	76	10	10	17	35	10	16
59 Imidacloprid	256 > 209	256 > 175	81	81	10	10	21	25	8	8

Table 3. LC-MS/MS Parameters of Method 2 (Continued)

Analyte	Transition (m/z)		DP ^a (V)		EP ^b (V)		CE ^c (V)		CXP ^d (V)	
	Quan	Qual	Quan	Qual	Quan	Qual	Quan	Qual	Quan	Qual
60 Indanofan	341 > 175	341 > 187	61	61	10	10	21	19	8	8
61 Indoxacarb	528 > 150	528 > 203	95	95	10	10	35	51	8	8
62 Iprovalicarb	321 > 119	321 > 203	56	56	10	10	23	12	8	8
63 Isotianil	298 > 154	298 > 83	136	136	10	10	29	63	12	20
64 Isoxaflutole	360 > 251	360 > 144	77	77	10	10	24	75	8	8
65 Lactofen	479 > 300	479 > 223	76	67	10	10	37	49	16	8
66 Linuron	249 > 182	249 > 160	71	71	10	10	21	25	8	8
67 Mepanipyrim	224 > 106	224 > 67	61	56	10	10	35	67	8	10
68 Metazosulfuron	476 > 182	476 > 156	96	96	10	10	27	31	14	10
69 Methabenzthiazuron	222 > 165	222 > 150	66	66	10	10	21	41	8	8
70 Methidathion	303 > 145	303 > 85	96	96	10	10	13	29	12	12
71 Methiocarb	226 > 169	226 > 121	60	60	10	10	14	25	8	8
72 Methomyl	163 > 88	163 > 106	50	50	10	10	13	13	8	8
73 Methoxyfenozide	369 > 150	369 > 91	71	71	10	10	23	65	8	8
74 Metolcarb (MTMC)	166 > 109	166 > 94	75	75	10	10	17	43	8	8
75 Monolinuron	215 > 126	215 > 148	66	66	10	10	23	21	8	8
76 Naproanilide	292 > 171	292 > 120	70	70	10	10	20	35	8	8
77 Nitenpyram	271 > 126	271 > 73	80	80	10	10	45	100	8	8
78 Novaluron	493 > 158	493 > 141	86	86	10	10	27	69	8	8
79 Oxamyl	237 > 72	237 > 90	58	58	10	10	25	11	8	8
80 Oxaziclomefone	376 > 190	376 > 161	66	66	10	10	21	37	8	8
81 Oxycarboxin	268 > 175	268 > 147	71	71	10	10	19	29	8	8
82 Pencycuron	329 > 125	329 > 89	81	81	10	10	33	87	8	8
83 Penoxsulam	484 > 195	484 > 444	121	121	10	10	37	33	12	24
84 Phenmedipham	301 > 136	301 > 168	65	65	10	10	26	14	8	8
85 Phenthoate	321 > 79	321 > 135	86	86	10	10	55	27	14	10
86 Pirimicarb	239 > 72	239 > 182	68	68	10	10	34	21	8	8
87 Probenazole	396 > 175	396 > 147	86	86	10	10	27	59	18	18
88 Propaquizafop	444 > 100	444 > 163	66	66	10	10	29	65	8	8
89 Propoxur (PHC)	210 > 111	210 > 168	75	75	10	10	21	13	8	8
90 Pyraclostrobin	388 > 163	388 > 105	50	50	10	10	29	55	8	8
91 Pyrazolynate	439 > 91	439 > 173	86	86	10	10	63	25	8	8
92 Pyrifthalid	319 > 139	319 > 179	96	96	10	10	40	40	8	8
93 Pyrimisulfan	420 > 370	420 > 255	76	76	10	10	25	37	18	12
94 Quinoxifen	308 > 197	308 > 162	126	126	10	10	45	61	12	8
95 Quizalofop-ethyl	414 > 295	414 > 203	106	106	10	10	25	33	8	8
96 Silafluofen	426 > 287	426 > 168	51	51	4.5	4.5	23	47	8	8
97 Simeconazole	294 > 70	294 > 135	81	81	10	10	23	29	8	8
98 Spinosyn A	733 > 142	733 > 98	111	111	10	10	37	81	8	8
99 Spinosyn D	747 > 142	747 > 98	111	111	10	10	47	79	8	8
100 Tebufenozide	353 > 133	353 > 297	76	76	10	10	23	15	8	8
101 Tebuthiuron	229 > 172	229 > 116	61	61	10	10	21	35	8	8
102 Tefuryltrione	443 > 341	443 > 262	186	186	10	10	19	45	18	16
103 Tetrachlorvinphos	367 > 127	367 > 241	100	100	10	10	22	15	8	8
104 Thiabendazole	202 > 175	202 > 131	91	91	10	10	35	43	8	8
105 Thiacloprid	253 > 126	253 > 90	116	116	10	10	29	35	8	8
106 Thiacloprid-amide	271 > 126	271 > 254	80	80	10	10	37	17	8	8
107 Thiamethoxam	292 > 211	292 > 181	86	86	10	10	17	31	8	8
108 Thiodicarb	355 > 88	355 > 108	55	55	10	10	27	21	8	8
109 Tralkoxydim (isomere 1)	330 > 138	330 > 284	83	83	10	10	25	17	8	8
110 Tralkoxydim (isomere 2)	330 > 138	330 > 284	83	83	10	10	25	17	8	8
111 Tridemorph	298 > 130	298 > 98	96	96	10	10	35	39	8	8
112 Triflumuron	359 > 156	359 > 139	66	66	10	10	23	43	8	8
113 Triticonazole	318 > 70	318 > 125	71	71	10	10	33	41	8	8
114 XMC	180 > 123	180 > 108	61	61	10	10	15	35	8	8
115 Xylylcarb (MPMC)	180 > 123	180 > 108	80	80	10	10	19	18	8	8

a: Declustering Potential

b: Entrance Potential

c: Collision Energy

d: Collision Cell Exit Potential

4. 調査対象化合物

当研究室でLC-MS/MSによりモニタリングを行っている178化合物を対象とした。各化合物の至適条件に合わせて2つのグループMethod 1 (62化合物) 及びMethod 2 (115化合物) に分けて調査を行った。それぞれのグループ分けはTable 2及び3に示した。なお、同一農薬であっても、異なるピークとして認識・波形処理を行った異性体、代謝物はそれぞれを別個に1化合物として数えた。メタラキシルと異性体のメフェノキサムは分析上区別できなかったため、合算したものをメタラキシルとして記載した。

5. 前処理法

農作物中残留農薬の迅速試験法^{7,8)}等を用いた。定量下限値は0.01 ppmとし、定量下限値未満かつ装置で定性確認できたものを痕跡とした。

6. 検量線

1) 絶対検量線

市販及び自家調製混合標準溶液をアセトニトリル：水 (1 : 1) で適宜希釈し、0.5, 2.5, 5及び10 ng/mLの4点を用いて絶対検量線法により定量を行った。

2) マトリクス検量線

混合標準溶液をアセトニトリル：水 (1 : 1) で5, 25, 50及び100 ng/mLに希釈し、試料のブランク試験溶液90 µLに対し、各混合標準溶液を10 µLずつ加え、0.5, 2.5, 5及び10 ng/mLの4点のマトリクス混合標準溶液を調製し、マトリクス検量線法により定量を行った。

7. 妥当性評価

妥当性評価ガイドライン⁹⁾ (以下、ガイドライン) に従い、0.01 µg/g及び0.1 µg/gの2濃度について、分析者1名、2併行、5日間の添加回収試験を実施した。なお、検量線の濃度範囲の上限を超えた試験溶液については、適宜希釈して測定を行った。選択性及び定量下限値については、ブランク試験溶液及び0.01 µg/g相当のマトリクス混合標準溶液のクロマトグラムを比較し、評価した。

8. マトリクス効果

メロンの果肉・全果、キウイの果肉・全果のマトリクス効果の程度を以下のように算出し、比較した。

マトリクス効果 (MEF) (%) = マトリクス検量線の傾き / 絶対検量線の傾き × 100

なお、欧州委員会健康・食品安全総局では「シグナルが20%以上抑制または増強される場合には、マトリクス効果を考慮したキャリブレーションが必要となる。」としているため、本研究においてもMEFは±20%以内を適合とした¹⁰⁾。

Method 1及びMethod 2で絶対検量線用標準溶液を各LC-MS/MSで測定したところ、0.5~10 ng/mL 4点の範囲で回帰直線の決定係数 (R^2) は各化合物で0.990以上であり、直線性に問題がないことを確認した。

2) 選択性

各作物のブランク試料を本法に従って分析し、定量を妨害するピークが存在しないことを確認した。

3) 定量下限値

試料中濃度がポジティブリスト制度による一律基準値である0.01 µg/g相当になるように添加した試料において、すべての調査対象化合物で $S/N \geq 10$ であることを確認した。そのため、本試法の定量下限値を0.01 µg/gとした。また、定量下限値未満での化合物の検出を確認できたものを痕跡とした。

4) 真度及び精度

添加濃度0.01及び0.1 µg/gにおける各化合物の真度、併行精度及び室内精度の結果をTable 4及び5に示した。なお、調査対象化合物のうち、イソチアニル、イマズスルフロ、テブラロキシジム、テフリトリオン、トラルコキシジム (異性体1及び2)、トリデモルフ、ピラゾリネート、ピリミスルファン、プロベナゾール、ペノキスラム、ベンスルフロメチル、ベンフラカルブ、メタゾスルフロンの14化合物については、メロン果肉・全果、キウイ果肉・全果いずれの添加濃度においても回収率不良であった。これらの化合物は従来法の分析条件が適していなかったと考え、今回の調査対象化合物から除外した。

メロンにおいて、果肉・全果の両方でガイドラインに適合した化合物は155化合物、果肉・全果の両方で不適合だった化合物は4化合物であり、検査部位の違いが結果に与える顕著な影響は認められなかった。

一方、果肉と全果で適否が一致しなかった化合物は、カルボフラン、シアントラニプロール、シクロエート、フェンプロキシメート (Z)、フルフェノクスロンの5化合物であった。このうち、シアントラニプロール、フェンプロキシメート (Z) 及びフルフェノクスロンは全果ではガイドラインに適合しており、検査部位を果肉から全果に変更しても従来法が有効であることが示唆された。フェンプロキシメート (Z) については、基準値の対象が異性体の合算であることから、E体及びZ体を合算して再評価を行った。その結果、0.01 µg/g添加時の真度は果肉で67.5%、全果で70.1%、0.1 µg/g添加時では果肉で95.4%、全果で98.1%であった。Z体のみで評価した場合と同様に、果肉では不適合であったが、全果では適合した。一方、カルボフラン及びシクロエートは全果で不適合であった。メロン果皮には果肉にはない色素成分やポリフェノール類が存在し¹¹⁾、これらが影響を及ぼした可能性がある。ただし、カルボフランは、併行精度・室内精度ともに適合しており、また、カルボフランの代謝物である3-ヒドロキシ-カルボフランは、果肉・全果いずれにおいても適合しているため、従来法をスクリーニング目的として適用可能と考えられた。

結果及び考察

1. 妥当性評価

1) 検量線

Table 4. Comparison of Validation Results, and Mtatrix Effects Factors (MEF) of Melons and Kiwifruits in Method 1

Analyte	Fortified conc. (ng/g)	Melons (Flesh)				Melons (Whole)				Kiwifruits (Flesh)				Kiwifruits (Whole)			
		Trueness (%)	RSD _r ^a (%)	RSD _{WR} ^b (%)	MEF ^c (%)	Trueness (%)	RSD _r (%)	RSD _{WR} (%)	MEF (%)	Trueness (%)	RSD _r (%)	RSD _{WR} (%)	MEF (%)	Trueness (%)	RSD _r (%)	RSD _{WR} (%)	MEF (%)
Acephate	0.01	82.1	3.5	5.7	101.7	83.3	3.2	6.6	99.7	76.0	6.3	7.5	99.1	79.1	6.1	10.0	90.8
	0.1	78.8	7.8	14.2		86.6	4.3	5.7		78.6	7.6	9.0		88.1	7.1	8.6	
Ametryn	0.01	101.1	2.6	2.6	102.6	104.7	2.1	5.6	102.5	101.7	5.5	5.7	98.4	105.7	3.9	6.0	93.6
	0.1	95.2	4.7	15.7		108.2	3.0	5.0		105.4	5.9	6.9		112.8	8.0	8.0	
Anilofos	0.01	102.4	2.2	2.2	101.1	105.6	1.5	5.8	98.8	100.9	6.8	6.8	89.8	104.4	4.3	6.4	89.4
	0.1	96.1	4.3	14.8		109.3	3.4	5.1		105.6	5.2	5.7		113.4	6.4	7.4	
Benalaxyl	0.01	103.0	3.0	3.2	99.8	103.8	2.9	4.2	96.3	99.8	7.5	7.5	95.9	102.3	3.1	6.3	91.2
	0.1	96.8	4.3	15.0		108.3	3.8	4.3		106.1	5.4	6.1		112.6	7.5	7.8	
Bitertanol	0.01	103.4	7.0	7.0	99.8	103.3	5.8	6.9	98.7	102.0	7.0	7.0	93.9	106.9	4.9	7.5	96.4
	0.1	100.5	6.3	14.6		108.7	6.5	8.2		104.6	5.7	5.9		116.6	9.4	9.4	
Buprofezin	0.01	101.7	2.1	2.1	101.6	105.7	2.4	5.3	100.5	102.0	6.4	6.4	94.5	106.1	4.0	6.4	92.4
	0.1	98.9	4.7	13.0		108.4	3.6	5.3		104.9	5.0	6.1		112.8	6.7	7.2	
Chlorfenvinphos	0.01	97.2	3.6	3.6	101.7	103.7	1.7	6.6	96.0	99.0	7.8	7.8	95.7	111.5	2.3	8.6	92.2
	0.1	94.3	3.7	14.0		109.0	4.5	5.2		105.3	4.6	6.2		119.7	6.8	10.7	
Chlorfluzuron	0.01	95.8	3.5	3.5	102.8	104.7	4.4	6.8	105.6	98.8	5.3	6.6	93.0	98.8	4.1	5.4	91.2
	0.1	105.8	6.0	11.0		108.2	6.8	8.1		106.7	5.3	5.3		113.1	4.8	5.2	
Clethodim	0.01	1.6	26.9	52.7	102.3	1.5	48.2	48.2	94.0	1.2	15.0	44.6	95.5	0.8	49.9	78.6	89.9
	0.1	2.1	60.6	68.6		1.0	40.4	87.0		1.1	20.4	34.3		1.0	55.1	64.2	
Cyproconazole	0.01	101.6	4.3	5.1	104.5	107.4	3.7	3.7	104.5	98.3	5.4	5.4	93.9	103.6	6.9	7.0	92.2
	0.1	94.6	3.5	15.2		108.4	4.2	4.9		106.2	7.3	7.5		114.5	9.4	9.6	
Diazinon	0.01	96.0	3.0	3.0	101.0	99.8	1.8	5.7	99.1	95.7	6.1	6.1	95.1	100.1	3.8	5.9	92.8
	0.1	89.8	5.5	16.6		104.3	3.2	5.3		100.1	4.6	6.4		107.7	6.1	7.1	
Diethofencarb	0.01	102.6	7.1	7.1	102.6	106.7	3.7	5.5	104.1	101.6	7.9	7.9	95.8	104.6	4.9	6.5	90.3
	0.1	96.6	4.2	15.7		109.3	6.7	6.7		106.2	7.2	7.6		114.4	6.7	8.1	
Difenoconazole	0.01	102.6	3.9	3.9	102.3	104.8	2.3	5.3	100.5	101.2	5.2	5.2	96.2	103.7	3.3	5.7	93.1
	0.1	97.5	4.5	14.0		107.6	3.3	5.8		105.2	5.0	5.5		113.6	6.3	6.8	
Dimethametryn	0.01	101.4	2.0	2.0	101.7	105.3	2.0	5.2	100.6	101.6	5.8	5.8	97.3	104.7	3.5	6.1	94.0
	0.1	97.1	5.2	16.0		108.0	3.7	4.8		105.4	5.2	5.9		113.7	4.1	4.1	
Dimethenamid	0.01	98.7	3.8	4.1	102.0	104.2	2.8	5.2	97.3	100.2	6.6	6.6	97.1	102.8	4.7	6.3	90.1
	0.1	94.3	5.2	18.1		108.0	3.9	5.1		105.1	4.8	6.3		112.9	5.4	7.2	
Dimethoate	0.01	102.1	2.5	2.5	101.3	104.9	2.4	5.4	98.9	98.9	6.3	6.3	97.4	104.4	3.3	5.1	92.1
	0.1	97.1	6.0	15.9		108.4	2.9	5.9		104.6	4.8	5.4		112.2	7.2	7.6	
Edifenphos	0.01	101.4	5.9	5.9	102.4	105.0	2.1	7.6	103.0	101.9	6.9	7.1	98.3	105.2	4.2	5.5	93.6
	0.1	97.9	4.2	14.9		108.5	3.9	5.0		107.0	5.3	5.3		113.1	6.7	7.2	
Ethoprophos	0.01	90.2	5.4	6.0	97.4	94.3	7.7	9.6	98.7	91.1	12.3	12.3	97.2	97.8	5.2	6.9	96.9
	0.1	88.7	6.0	15.9		102.9	11.0	11.0		100.4	6.1	9.5		103.6	7.9	11.6	
Fenbuconazole	0.01	104.7	4.3	5.2	101.3	103.3	4.5	7.8	97.3	101.1	7.7	7.7	97.5	100.8	6.5	7.9	93.8
	0.1	95.8	3.0	17.8		107.9	3.8	6.7		107.7	5.6	5.6		111.6	8.2	10.6	
Fenpropimorph	0.01	100.4	3.8	3.8	102.9	105.1	2.0	4.7	105.4	101.7	6.6	6.6	96.2	108.6	3.8	5.6	94.7
	0.1	97.1	3.2	11.9		106.2	4.3	5.1		103.5	5.7	6.7		112.8	7.6	8.1	
Flamprop-methyl	0.01	106.2	5.6	5.6	100.0	104.1	3.0	3.9	92.0	97.0	7.5	7.5	100.0	101.2	6.2	10.5	96.4
	0.1	96.9	4.2	15.5		108.3	4.2	4.8		105.8	6.6	6.6		111.9	8.2	9.6	
Flubendazole	0.01	39.4	20.5	20.5	102.4	27.1	18.9	23.6	103.2	45.8	5.2	8.0	99.0	37.4	20.3	24.4	95.9
	0.1	29.8	26.4	26.4		15.1	38.5	43.6		42.4	21.8	21.8		42.2	13.9	21.2	
Flusilazole	0.01	100.5	4.6	4.6	102.2	104.0	4.6	8.3	102.3	102.4	6.8	6.8	96.2	108.6	3.7	6.6	92.7
	0.1	96.9	5.0	17.2		107.4	5.4	5.8		105.5	4.0	5.9		115.6	7.5	7.6	
Flutolanil	0.01	105.3	4.3	4.3	100.0	107.7	3.1	5.6	95.7	101.2	6.7	6.9	96.9	103.5	3.8	5.6	91.6
	0.1	99.6	2.9	13.8		110.1	4.0	4.4		106.2	6.1	6.2		112.6	10.2	10.2	
Flutriafol	0.01	101.8	2.0	2.6	101.6	105.9	2.7	6.6	100.8	101.7	5.7	5.7	96.8	105.3	3.6	6.0	92.7
	0.1	96.0	3.5	15.1		108.4	3.4	5.1		105.9	5.4	6.3		113.9	6.9	7.2	
Hexaconazole	0.01	101.5	2.6	2.6	101.4	105.1	2.7	5.0	97.3	100.0	7.2	7.2	95.9	104.2	4.6	7.7	91.3
	0.1	98.4	4.1	17.1		108.4	5.1	5.4		106.5	7.0	8.0		113.4	7.2	7.2	
Isocarbofos	0.01	96.4	6.3	8.1	103.6	106.3	7.7	9.5	108.8	97.1	6.2	7.0	105.0	102.4	5.0	8.3	91.6
	0.1	98.1	6.7	13.2		114.0	4.8	6.4		102.3	9.6	12.5		110.5	11.6	11.6	
Isoprocarb (MIPC)	0.01	92.4	2.7	2.7	101.2	100.1	2.1	4.4	98.5	92.5	7.2	7.2	96.7	95.0	4.5	6.6	91.3
	0.1	87.5	4.6	15.8		103.7	4.3	5.2		97.1	5.0	6.9		104.1	6.4	8.1	
Isoprothiolane	0.01	102.8	1.6	4.5	100.8	106.6	3.3	6.2	100.5	102.4	7.5	7.5	95.4	104.8	3.4	5.7	94.9
	0.1	98.1	4.5	13.9		109.5	4.4	6.1		106.9	5.8	6.7		113.9	7.2	8.0	
Isoxathion	0.01	101.1	3.9	4.0	101.5	104.0	2.1	5.8	100.2	102.2	5.7	5.7	98.6	105.0	4.5	5.9	92.5
	0.1	96.9	6.0	13.1		108.1	3.9	4.7		106.4	5.6	6.4		113.6	6.2	6.8	
Kresoxim-methyl	0.01	100.7	6.2	6.2	101.4	103.1	3.1	7.9	97.2	99.0	8.7	8.7	96.2	102.9	6.2	6.6	90.5
	0.1	95.8	6.3	14.2		108.1	4.0	5.8		105.2	5.2	5.2		112.1	7.0	7.7	
Malathion	0.01	98.8	4.8	5.7	101.8	102.6	3.8	6.9	99.2	101.1	4.2	4.4	96.4	104.3	3.2	5.4	92.2
	0.1	95.6	4.8	15.7		106.2	5.0	5.0		103.9	4.6	6.4		111.8	6.0	7.0	

Table 4. Comparison of Validation Results, and Mtatrix Effects Factors (MEF) of Melons and Kiwifruits in Method 1 (Continued)

Analyte	Fortified conc. (ng/g)	Melons (Flesh)				Melons (Whole)				Kiwifruits (Flesh)				Kiwifruits (Whole)			
		Trueness (%)	RSD _r ^a (%)	RSD _{WR} ^b (%)	MEF ^c (%)	Trueness (%)	RSD _r (%)	RSD _{WR} (%)	MEF (%)	Trueness (%)	RSD _r (%)	RSD _{WR} (%)	MEF (%)	Trueness (%)	RSD _r (%)	RSD _{WR} (%)	MEF (%)
Mepromil	0.01	104.4	1.8	2.7	101.3	107.0	1.7	5.8	97.4	101.9	6.7	6.7	91.5	103.9	3.8	5.8	86.0
	0.1	98.8	2.8	13.2		109.2	4.5	6.5		106.8	4.5	5.3		114.0	6.5	7.8	
Metalaxyl ^d	0.01	102.2	2.9	3.3	101.8	106.3	1.2	5.6	100.4	101.3	6.7	6.7	96.8	105.9	4.2	6.2	93.8
	0.1	96.3	4.2	15.2		109.1	2.9	5.0		106.1	5.0	6.0		113.9	7.1	7.7	
Methamidophos	0.01	88.8	2.6	2.6	101.2	92.9	3.7	6.0	97.9	85.4	6.6	6.8	96.5	91.0	3.0	4.6	89.4
	0.1	85.8	3.8	13.1		98.3	4.0	6.9		92.9	3.7	5.9		99.7	8.5	8.6	
Myclobutanil	0.01	102.7	4.8	4.8	105.1	106.1	4.3	7.3	110.7	101.5	6.9	6.9	98.5	104.0	5.2	5.5	92.0
	0.1	95.8	6.8	16.0		106.8	6.4	6.4		104.9	5.0	6.9		110.6	7.8	8.3	
Omethoate	0.01	100.5	4.1	4.1	101.0	103.0	2.4	5.2	98.8	94.1	5.7	5.7	97.9	99.3	4.1	5.6	95.0
	0.1	94.2	3.9	15.3		106.5	3.9	5.1		100.0	4.9	4.9		108.3	6.6	7.6	
Oxadixyl	0.01	102.9	6.5	6.6	100.7	101.4	3.8	6.9	102.0	100.1	7.0	7.0	97.6	101.0	3.7	6.2	93.4
	0.1	96.1	5.8	12.5		104.2	5.9	7.7		104.7	4.3	4.7		111.8	6.9	8.0	
Paclobutrazol	0.01	98.0	6.8	6.8	100.2	107.1	6.7	6.7	98.1	101.9	8.1	8.1	94.0	109.5	7.1	8.4	92.0
	0.1	93.4	5.7	12.9		110.3	6.8	9.0		106.7	6.6	6.9		116.8	5.4	5.4	
Phosphamidon	0.01	101.8	4.8	4.8	102.0	103.9	2.6	5.8	100.3	99.8	6.0	6.0	98.6	104.5	3.4	6.3	93.0
	0.1	94.8	4.3	16.9		108.0	3.2	4.9		103.7	4.7	5.7		112.0	6.9	7.4	
Piperonyl butoxide	0.01	102.1	3.9	3.9	101.9	105.4	2.5	6.5	101.8	102.7	5.4	5.4	96.0	106.5	3.8	5.9	91.6
	0.1	97.2	4.8	14.0		109.0	3.9	5.4		107.5	4.7	5.1		113.4	5.7	7.1	
Piperophos	0.01	104.4	2.2	2.2	102.9	107.6	1.8	5.6	103.4	103.4	6.1	6.1	97.3	105.1	3.6	5.8	94.0
	0.1	98.1	5.5	16.1		110.5	3.6	5.5		108.0	5.7	5.9		112.6	6.8	7.6	
Pirimiphos-methyl	0.01	97.4	3.1	3.4	102.3	102.8	1.8	6.1	101.7	98.6	6.0	6.0	95.9	103.1	3.8	6.1	92.3
	0.1	93.4	3.5	14.7		105.8	3.5	5.6		102.9	5.4	6.7		111.4	7.1	7.3	
Profenofos	0.01	99.7	3.5	4.9	102.5	104.3	3.0	7.0	100.6	98.4	7.1	7.1	96.8	103.2	4.6	5.6	87.8
	0.1	95.9	4.8	12.6		106.7	4.4	7.1		102.6	7.2	8.4		109.4	6.8	7.0	
Prometryn	0.01	102.0	1.7	2.0	101.9	105.0	2.3	5.8	101.4	100.6	6.6	6.6	96.8	105.6	3.9	6.0	93.3
	0.1	95.5	3.7	14.6		107.2	2.7	5.5		105.1	5.1	6.1		113.2	6.6	6.6	
Propachlor	0.01	89.8	2.7	2.7	101.8	95.9	2.7	5.5	100.0	91.0	7.4	7.4	98.4	96.3	4.4	6.8	92.7
	0.1	85.5	3.8	16.7		101.0	5.2	5.4		96.1	3.9	5.3		104.1	6.1	7.8	
Propiconazole	0.01	101.8	2.9	2.9	102.6	104.3	2.6	5.8	102.0	100.9	5.9	5.9	95.7	106.6	4.1	5.8	93.0
	0.1	94.7	4.7	14.8		107.3	3.3	4.6		104.8	4.5	5.4		113.3	6.3	6.6	
Pyrazophos	0.01	101.7	3.5	3.7	102.0	106.0	2.5	5.6	102.1	101.2	7.2	7.2	96.6	101.6	3.9	5.9	91.7
	0.1	95.7	4.9	12.8		108.7	3.5	4.9		105.4	6.0	6.3		113.4	6.9	7.8	
Pyridaben	0.01	101.7	3.8	3.8	100.9	101.3	7.6	11.0	96.6	98.6	7.8	7.8	93.8	104.6	3.6	6.0	88.6
	0.1	103.4	4.5	10.0		110.2	4.1	4.1		104.5	4.5	6.5		112.6	6.6	7.0	
Pirimethanil	0.01	98.7	3.6	3.6	102.5	103.5	1.9	6.2	103.5	99.3	6.1	6.1	98.6	104.2	4.5	5.6	94.3
	0.1	93.3	5.2	14.2		104.9	3.4	5.9		101.4	5.1	6.0		109.8	7.2	7.2	
Pyriproxyfen	0.01	95.4	2.4	5.3	100.5	96.8	1.1	6.0	94.7	102.5	6.5	6.5	94.3	106.7	4.0	5.2	90.3
	0.1	105.4	3.9	8.8		106.2	3.0	8.1		105.1	4.6	7.0		112.2	6.6	7.3	
Quinalphos	0.01	100.1	3.2	3.4	101.5	102.2	1.9	6.0	100.2	98.1	5.6	5.6	96.6	100.1	4.4	5.2	91.7
	0.1	95.8	5.6	16.3		106.8	4.0	5.2		104.8	5.1	5.1		110.8	6.3	6.5	
Simazine	0.01	100.0	3.4	3.4	102.4	104.8	3.0	6.3	100.9	100.7	6.2	6.2	97.7	103.4	3.0	5.3	92.7
	0.1	94.3	5.4	15.1		107.3	3.9	5.2		105.7	4.8	6.5		112.0	7.8	8.0	
Tebuconazole	0.01	105.3	4.6	4.6	102.1	106.2	2.1	6.9	101.9	102.2	6.2	6.2	98.2	107.4	3.2	4.8	91.6
	0.1	94.1	3.1	15.0		108.4	2.1	6.4		106.5	5.5	6.4		114.9	5.9	6.6	
Tebufenpyrad	0.01	101.1	3.4	3.9	101.8	104.1	2.4	7.1	101.3	98.7	6.0	6.0	93.8	102.4	4.6	5.5	90.0
	0.1	96.1	4.5	14.5		109.5	3.1	4.8		103.4	5.7	7.2		111.7	6.3	7.2	
Tetraconazole	0.01	99.0	4.2	4.4	101.7	103.5	3.7	6.5	99.8	97.0	7.7	7.7	101.3	102.5	6.8	11.2	96.8
	0.1	95.4	3.3	14.8		105.0	5.9	7.6		99.4	6.5	6.5		107.1	6.2	11.1	
Triadimefon	0.01	100.0	4.4	5.1	102.4	104.1	3.4	5.3	98.4	99.3	8.7	8.7	97.5	104.6	5.3	7.1	92.3
	0.1	96.4	6.0	17.0		106.7	3.8	4.4		104.1	7.8	8.6		113.0	7.5	9.9	
Triadimenol	0.01	102.7	3.4	3.4	101.3	105.3	2.0	4.6	97.1	102.6	5.7	5.7	98.0	111.4	4.6	9.5	92.5
	0.1	96.3	4.3	16.1		109.6	3.5	5.4		107.8	5.5	5.5		122.2	6.5	8.1	
Triazophos	0.01	102.6	3.5	5.1	102.5	106.3	3.3	5.8	98.8	102.9	5.7	5.7	96.3	106.1	3.3	5.7	91.4
	0.1	96.2	3.9	15.3		108.4	5.2	5.8		106.4	5.5	7.3		112.9	6.1	7.6	
Tricyclazole	0.01	101.5	2.1	2.9	102.3	105.2	2.4	5.5	100.9	97.6	6.1	6.1	98.2	102.9	3.9	5.9	94.6
	0.1	95.1	4.1	15.8		108.2	3.5	5.7		103.6	5.7	6.8		111.1	7.1	7.6	

Did not meet the criteria of the guidelines

n = 2 × 5 days × 1 analyst

a: RSD of repeatability

b: RSD of within-laboratory reproducibility

c: Matrix effect factors calculated by area ratios of matrix-matched standard solution and solvent standard solution

d: Includes Mefenoxam

Table 5. Comparison of Validation Results, and Mtatrix Effects Factors (MEF) of Melons and Kiwifruits in Method 2

Analyte	Fortified conc. (ng/g)	Melons (Flesh)				Melons (Whole)				Kiwifruits (Flesh)				Kiwifruits (Whole)			
		Trueness (%)	RSD _r ^a (%)	RSD _{WR} ^b (%)	MEF ^c (%)	Trueness (%)	RSD _r (%)	RSD _{WR} (%)	MEF (%)	Trueness (%)	RSD _r (%)	RSD _{WR} (%)	MEF (%)	Trueness (%)	RSD _r (%)	RSD _{WR} (%)	MEF (%)
Abamectin	0.01	78.0	9.0	13.5	93.9	92.8	9.4	10.0	87.8	75.4	10.6	15.1	72.9	75.5	11.6	14.3	88.1
	0.1	87.3	8.0	16.9		103.1	4.2	6.1		100.0	7.0	8.1		97.6	8.7	12.4	
Acetamiprid	0.01	97.9	3.5	5.2	103.8	100.4	2.0	5.9	103.5	96.5	3.2	4.3	91.4	100.4	2.2	8.1	93.6
	0.1	99.8	3.7	14.4		105.9	3.6	6.0		107.2	3.6	5.1		111.7	4.6	8.5	
Aldicarb	0.01	92.2	4.8	5.7	103.8	94.9	2.5	6.0	105.2	90.5	3.9	5.5	95.1	93.0	2.6	9.6	96.6
	0.1	93.2	7.1	15.4		98.7	4.1	6.6		97.6	2.9	3.4		103.2	4.1	7.8	
Aldoxycarb	0.01	94.6	3.7	5.3	101.9	100.6	2.9	4.5	101.9	80.2	2.2	11.4	86.0	98.4	2.5	6.5	91.3
	0.1	98.1	5.7	13.0		104.4	2.4	6.6		101.6	3.5	5.7		108.8	3.1	8.2	
Aminocarb	0.01	97.3	2.0	4.0	103.7	101.0	1.9	4.7	101.9	94.4	4.4	4.4	93.8	97.2	3.1	7.0	97.3
	0.1	97.4	4.0	14.8		104.1	4.0	4.3		101.3	2.9	4.9		105.9	4.9	7.7	
Azamethiphos	0.01	85.9	9.6	13.2	105.3	97.4	3.0	6.0	106.5	55.7	19.7	25.7	90.7	78.5	4.7	6.9	95.8
	0.1	88.9	4.1	8.3		102.5	3.1	6.0		62.6	15.8	17.6		91.5	6.0	7.6	
Azinphos-methyl	0.01	102.1	5.0	5.0	103.1	102.8	5.8	7.4	104.0	99.3	6.8	6.8	88.6	101.6	3.6	9.3	94.3
	0.1	100.6	4.0	12.3		105.0	4.4	5.2		104.8	7.1	7.1		114.2	6.0	11.6	
Azoxystrobin	0.01	102.3	3.7	5.0	108.1	105.8	4.6	6.0	102.4	100.9	3.7	4.0	92.9	106.1	4.8	8.4	94.6
	0.1	102.2	3.7	13.1		110.1	3.3	6.0		110.7	2.3	4.8		115.5	3.6	6.9	
Bendiocarb	0.01	96.4	3.1	5.3	101.9	100.9	2.2	6.0	98.4	96.5	4.1	4.1	92.2	100.1	4.3	7.1	97.9
	0.1	98.2	4.1	13.6		104.2	2.9	6.4		103.8	3.1	3.7		108.5	6.1	7.4	
Benzofenap	0.01	91.8	4.3	4.3	104.3	95.2	4.5	5.9	102.6	91.2	2.5	4.7	90.0	91.8	5.2	9.3	99.3
	0.1	99.3	4.9	10.8		103.8	1.3	6.0		103.9	3.6	4.5		108.2	6.0	9.2	
Boscalid	0.01	100.2	5.6	5.6	106.9	104.6	3.6	5.3	103.6	95.4	4.2	5.5	90.9	102.9	1.7	8.5	93.9
	0.1	102.9	1.3	10.8		109.8	2.4	5.2		105.1	3.1	8.1		113.4	7.9	9.0	
Butachlor	0.01	95.2	4.5	8.2	93.9	98.2	7.6	9.1	97.1	96.1	7.4	11.1	86.7	97.1	4.1	11.2	92.7
	0.1	103.4	7.6	12.7		107.4	4.9	9.2		108.1	8.3	8.3		107.9	8.5	10.6	
Butafenacil	0.01	90.5	7.4	9.1	97.7	101.5	4.3	6.7	98.8	89.1	6.4	6.4	86.2	98.2	2.9	9.4	88.5
	0.1	95.9	4.1	10.1		106.9	3.3	4.8		98.4	5.7	8.1		109.0	6.0	7.9	
Carbaryl	0.01	97.7	2.5	4.6	101.9	102.0	3.5	5.7	102.0	95.7	3.8	5.2	88.0	101.2	3.2	5.8	98.7
	0.1	98.3	6.2	13.2		107.0	3.3	6.0		105.2	3.7	5.6		110.4	4.5	7.5	
Carbofuran	0.01	113.7	2.3	8.7	106.0	122.3	3.3	7.9	107.7	131.3	3.2	9.8	93.4	134.5	3.7	5.8	106.1
	0.1	109.8	3.3	19.8		124.3	3.7	8.5		139.9	4.3	10.9		148.3	4.4	7.0	
Carbofuran-3-hydroxy	0.01	97.1	4.0	6.6	102.4	102.0	2.3	6.1	100.5	97.2	5.6	5.6	85.9	100.0	5.5	7.5	94.5
	0.1	98.6	3.7	13.0		104.9	2.6	5.8		105.9	3.8	5.2		110.1	5.5	7.1	
Carpropamid	0.01	100.8	5.0	6.1	109.6	104.7	5.0	6.6	112.4	101.3	5.7	5.9	86.1	105.8	7.2	8.7	85.1
	0.1	104.0	5.7	13.6		110.6	2.7	7.5		111.0	4.2	7.6		114.6	4.4	8.0	
Chloridazon	0.01	97.6	2.9	3.3	106.1	101.8	5.2	6.6	105.3	94.2	3.4	3.4	87.9	99.4	4.4	8.1	91.8
	0.1	98.2	3.1	14.7		107.4	4.5	7.3		104.1	3.7	4.1		109.0	5.1	8.7	
Chloroxuron	0.01	100.8	5.0	7.5	104.9	104.9	3.9	7.7	105.3	98.3	4.7	4.9	91.5	103.3	4.5	10.0	97.6
	0.1	101.4	3.4	14.3		107.9	4.5	5.3		104.5	4.7	4.9		112.3	5.0	8.7	
Chlorpyrifos	0.01	99.4	7.9	8.2	107.7	99.3	2.2	5.9	104.5	99.7	6.2	6.2	90.1	98.4	7.0	10.4	94.0
	0.1	100.7	10.8	15.5		104.9	8.4	9.6		98.5	5.6	6.5		111.1	5.8	11.3	
Chromafenozide	0.01	100.2	3.0	6.2	106.5	104.5	5.1	6.6	104.4	100.4	6.9	6.9	89.4	104.1	4.8	9.4	92.1
	0.1	103.9	2.3	13.2		108.4	3.3	6.2		108.2	3.6	6.2		115.2	3.8	7.0	
Clofentezine	0.01	60.6	15.8	29.6	106.3	82.5	3.9	8.3	103.5	45.6	20.2	22.5	88.5	63.3	6.6	9.6	100.4
	0.1	72.1	12.1	20.1		88.9	10.6	10.6		51.0	17.7	17.8		81.5	8.5	9.4	
Cloquintocet-mexyl	0.01	98.8	2.0	6.5	107.8	103.7	3.7	8.8	106.4	99.6	5.2	5.2	89.7	103.3	3.3	6.6	94.6
	0.1	102.6	3.0	14.8		107.3	1.3	6.0		108.4	3.7	5.3		113.0	5.7	7.3	
Clothianidin	0.01	91.9	5.3	7.1	107.5	96.6	6.4	7.6	108.3	85.5	1.7	7.8	91.9	91.8	6.4	10.2	95.8
	0.1	96.9	3.0	14.9		105.6	2.5	6.2		101.5	4.4	4.4		106.4	4.3	9.7	
CPF	0.01	94.3	3.7	4.9	111.8	98.8	3.2	6.2	106.7	95.2	3.9	4.7	86.8	98.5	1.9	7.0	97.3
	0.1	97.1	3.0	15.3		104.2	1.1	6.0		103.4	1.7	3.2		109.7	4.1	8.7	
Cumyluron	0.01	100.9	3.3	8.3	110.7	103.9	4.4	6.8	110.6	100.4	2.3	3.7	95.6	102.7	4.6	9.6	97.8
	0.1	104.7	4.6	14.5		108.0	2.4	6.9		108.7	4.1	4.1		112.4	4.9	7.9	
Cyantraniliprole	0.01	65.3	9.5	13.7	104.2	70.4	6.0	9.2	100.9	57.3	6.7	12.1	92.1	60.8	13.9	25.4	96.6
	0.1	73.0	11.9	14.6		72.5	11.0	15.5		59.6	18.1	18.1		72.1	8.4	16.4	
Cycloate	0.01	71.0	11.9	11.9	105.0	86.0	11.9	12.0	103.5	79.7	6.0	6.9	93.1	82.5	6.0	22.8	96.9
	0.1	79.9	11.9	17.5		84.1	23.5	23.5		83.6	13.7	15.1		89.8	13.9	17.9	
Cyflufenamid	0.01	97.4	2.7	5.2	106.8	99.6	2.6	5.6	106.4	94.8	5.1	5.2	84.0	98.9	2.9	8.8	87.0
	0.1	100.6	3.9	12.6		108.8	3.2	6.3		105.1	5.0	5.0		112.4	5.2	7.9	
Cyprodinil	0.01	100.3	5.3	7.0	102.0	103.2	8.8	8.8	100.2	98.7	4.9	5.3	83.6	98.0	4.9	7.4	83.9
	0.1	97.2	5.7	14.5		105.0	4.6	7.0		101.6	4.8	5.2		106.4	6.4	10.1	
Daimuron	0.01	101.0	5.5	5.7	109.4	103.7	4.1	6.3	109.9	99.1	2.7	3.7	91.9	104.3	4.3	10.0	97.9
	0.1	100.7	5.2	14.7		109.2	3.7	4.7		107.8	3.1	5.2		112.9	4.6	9.0	
Diflubenzuron	0.01	94.2	4.7	6.1	102.8	94.9	7.0	7.4	103.6	87.3	5.1	5.5	90.8	90.3	5.0	10.5	94.5
	0.1	102.1	3.7	11.1		105.9	1.3	7.3		103.2	4.1	6.2		109.3	6.7	9.9	
Dimethirimol	0.01	97.2	4.3	5.1	106.1	95.0	4.5	4.9	108.2	95.1	3.5	4.5	92.3	99.3	4.6	7.0	97.7
	0.1	94.9	5.0	14.2		98.1	3.4	5.1		102.1	5.5	5.6		106.7	4.8	7.1	
Dimethomorph (E)	0.01	97.1	5.0	5.7	97.8	104.1	5.4	6.5	99.5	97.0	2.7	4.3	85.5	97.9	4.6	7.8	91.4
	0.1	99.9	3.6	14.6		107.0	3.5	9.0		109.2	4.1	4.8		111.0	5.4	7.2	
Dimethomorph (Z)	0.01	101.8	3.8	5.4	123.1	107.8	6.7	6.7	123.0	100.6	2.5	3.7	91.5	103.2	4.6	9.9	102.3
	0.1	102.8	4.4	12.2		108.5	3.0	5.1		107.5	2.2	4.0		112.9	4.4	9.5	

Table 5. Comparison of Validation Results, and Mtatrix Effects Factors (MEF) of Melons and Kiwifruits in Method 2 (Continued)

Analyte	Fortified conc. (ng/g)	Melons (Flesh)				Melons (Whole)				Kiwifruits (Flesh)				Kiwifruits (Whole)			
		Trueness (%)	RSD _f ^a (%)	RSD _{WR} ^b (%)	MEF ^c (%)	Trueness (%)	RSD _r (%)	RSD _{WR} (%)	MEF (%)	Trueness (%)	RSD _r (%)	RSD _{WR} (%)	MEF (%)	Trueness (%)	RSD _r (%)	RSD _{WR} (%)	MEF (%)
Dinotefuran	0.01	95.1	4.0	5.7	104.7	98.1	3.5	4.2	102.7	94.2	2.3	3.3	89.5	94.3	2.4	7.9	93.3
	0.1	98.1	3.4	13.7		102.8	3.2	5.6		103.7	2.4	3.6		105.4	4.4	6.5	
Diuron	0.01	98.0	3.7	5.0	103.9	103.1	2.0	4.4	105.9	94.9	4.1	4.4	80.8	101.7	2.8	7.6	87.5
	0.1	100.8	5.3	16.5		109.0	4.6	6.6		109.3	5.7	5.7		114.7	5.9	9.3	
EPN	0.01	90.3	11.2	11.2	104.0	94.3	8.5	8.5	102.4	87.9	16.3	16.3	90.0	88.9	9.8	12.8	99.4
	0.1	102.9	9.9	12.9		105.6	10.3	13.6		107.3	15.2	15.2		112.7	7.5	13.1	
Epoxiconazole	0.01	94.2	5.7	10.6	110.9	99.4	11.8	12.2	112.0	86.1	10.4	13.4	91.3	84.3	9.0	12.3	96.9
	0.1	103.3	5.2	16.5		99.2	7.2	18.8		92.2	6.3	15.9		91.7	10.9	12.8	
Ethion	0.01	93.8	2.9	3.5	105.1	96.7	3.2	7.0	103.2	94.3	3.5	4.1	85.7	94.1	3.2	7.7	94.7
	0.1	99.6	3.9	11.9		103.7	1.8	6.7		104.3	2.8	5.6		108.8	4.7	6.3	
Fenamidone	0.01	100.0	3.7	4.8	104.8	102.6	3.6	5.7	107.2	100.8	3.0	3.0	83.9	101.9	2.4	7.4	91.1
	0.1	102.2	2.1	12.6		109.4	1.9	6.8		108.0	5.1	5.1		110.5	4.5	6.1	
Fenobucarb	0.01	94.0	2.1	4.4	103.5	99.2	4.4	4.5	107.3	95.0	4.0	6.2	91.6	97.6	3.0	7.7	94.4
	0.1	92.5	4.2	17.4		100.7	2.9	7.2		99.7	3.8	4.8		105.7	5.8	7.8	
Fenoxaprop-ethyl	0.01	93.9	2.3	4.0	103.3	98.0	3.1	5.8	105.0	93.2	3.6	5.9	92.7	94.9	3.6	7.0	96.2
	0.1	99.1	2.0	12.7		105.2	2.4	5.6		105.5	3.3	3.6		110.6	4.9	7.5	
Fenoxycarb	0.01	93.7	7.5	9.5	106.1	99.7	3.5	4.8	104.6	94.6	2.5	3.9	87.1	95.0	4.0	9.5	95.9
	0.1	102.9	6.3	12.0		107.9	3.9	6.3		103.5	5.4	6.2		109.4	4.3	6.9	
Fenpyroximate (E)	0.01	66.8	3.6	4.1	105.7	69.7	3.0	9.4	101.8	72.7	4.5	8.5	91.7	75.2	4.1	12.1	84.1
	0.1	94.7	3.2	12.2		97.7	2.4	7.4		100.4	2.8	4.9		105.8	6.6	9.5	
Fenpyroximate (Z)	0.01	68.1	3.9	4.4	103.5	70.4	3.6	8.4	104.4	73.5	3.9	6.5	88.2	76.4	4.9	12.1	91.3
	0.1	96.1	2.7	12.2		98.5	2.7	8.7		100.7	5.2	6.5		107.3	5.4	8.6	
Fensulfthion	0.01	101.4	5.3	5.3	110.1	102.2	1.8	5.3	108.4	97.9	4.5	4.5	87.3	99.8	2.5	8.3	88.6
	0.1	103.7	5.2	11.1		107.7	2.9	7.5		106.8	3.6	4.9		112.2	5.7	8.0	
Ferimzone	0.01	96.4	2.9	5.1	103.3	98.0	3.8	8.0	104.6	97.7	3.9	4.8	89.5	98.9	2.7	6.9	93.5
	0.1	98.5	3.4	14.6		103.4	2.9	4.0		103.6	2.8	4.2		107.4	5.0	7.3	
Flonicamid	0.01	70.1	3.8	4.1	112.7	89.4	4.9	4.9	113.3	86.5	3.3	6.1	72.7	86.6	2.4	8.7	84.2
	0.1	95.3	3.1	13.5		106.6	2.2	6.3		102.4	5.2	6.8		109.1	4.3	7.8	
Flufenacet	0.01	97.4	4.6	7.1	109.6	101.1	6.5	8.3	119.0	92.7	8.0	9.2	95.5	92.5	4.9	6.7	102.0
	0.1	102.6	5.3	13.8		104.3	6.5	9.9		100.2	4.3	9.1		99.9	6.7	10.2	
Flufenoxuron	0.01	65.1	4.2	6.2	103.4	74.6	4.4	11.0	101.8	60.5	3.0	20.7	87.2	54.4	3.2	21.1	88.2
	0.1	89.8	3.8	13.1		102.2	5.2	9.4		93.5	3.6	7.4		95.5	5.8	5.9	
Fluridone	0.01	101.5	4.8	7.3	102.3	102.6	1.9	4.6	103.0	100.1	1.8	3.4	89.2	101.0	4.2	6.7	92.1
	0.1	99.3	5.2	13.4		104.7	4.0	4.0		106.7	3.0	6.1		111.1	5.0	8.3	
Furametpyr	0.01	102.4	4.2	4.4	99.6	103.0	3.7	4.6	95.8	96.9	2.3	4.7	85.0	100.5	3.3	6.8	84.6
	0.1	101.0	3.3	12.4		106.4	3.3	5.2		105.1	6.1	6.1		112.1	3.5	7.9	
Furathiocarb	0.01	98.1	3.4	4.9	102.9	101.7	2.6	6.3	105.8	98.4	1.9	2.1	88.6	101.0	3.0	7.0	93.9
	0.1	100.5	3.6	13.8		104.4	3.4	8.5		105.4	5.7	8.4		110.8	3.0	9.1	
Hexythiazox	0.01	80.6	3.8	4.8	107.4	85.2	4.4	7.0	107.3	82.0	4.2	8.5	93.6	83.4	3.4	9.7	99.6
	0.1	98.2	3.8	10.2		105.1	3.6	6.7		104.2	3.3	5.6		107.2	5.4	8.1	
Imazalil	0.01	96.6	5.1	6.9	101.3	99.4	5.9	7.2	100.7	99.3	3.3	6.3	89.9	102.3	3.5	7.2	96.5
	0.1	102.6	4.6	13.3		104.4	1.7	6.6		105.1	6.2	6.2		109.2	4.3	7.4	
Imidacloprid	0.01	91.9	5.9	7.9	102.6	98.8	3.9	4.5	106.0	84.0	4.3	5.7	87.4	93.1	4.2	8.4	91.9
	0.1	98.4	5.2	14.6		105.0	2.8	4.6		102.5	4.7	5.1		110.2	6.0	10.6	
Indanofan	0.01	94.1	4.3	7.0	105.3	100.5	4.8	6.7	105.8	96.3	4.5	5.3	97.4	98.0	4.3	9.2	98.0
	0.1	100.6	2.5	12.0		106.5	5.4	7.5		106.0	5.1	6.7		112.8	5.6	8.0	
Indoxacarb	0.01	85.3	8.0	10.0	83.9	99.4	7.6	9.5	77.8	87.8	7.1	9.9	79.3	86.6	6.6	13.7	78.9
	0.1	96.7	8.3	15.2		106.6	6.7	6.7		104.1	4.9	4.9		104.9	8.5	12.1	
Iprovalicarb	0.01	101.7	5.2	5.2	84.4	103.3	2.7	6.2	78.1	101.3	3.6	4.0	78.2	104.1	4.9	7.3	82.3
	0.1	103.4	3.8	14.1		108.0	3.6	6.5		106.9	4.3	4.3		111.5	5.2	7.3	
Isoxaflutole	0.01	73.7	6.2	19.5	102.7	93.0	5.0	6.3	103.3	49.6	16.7	24.8	87.2	75.0	1.5	6.7	86.7
	0.1	73.3	7.2	9.4		95.9	5.0	7.5		51.4	28.0	28.0		87.5	5.3	9.9	
Lactofen	0.01	90.0	5.0	5.8	105.2	98.7	5.8	6.7	103.4	92.6	5.6	6.1	92.5	94.4	4.0	9.8	95.8
	0.1	97.8	3.9	16.0		104.6	4.5	6.6		104.8	7.3	7.3		109.3	8.8	10.4	
Linuron	0.01	97.1	3.5	6.5	85.5	103.6	1.7	4.7	95.9	95.8	5.7	5.7	78.7	100.1	5.1	10.0	86.0
	0.1	99.7	5.9	15.2		105.8	6.0	6.1		105.6	2.6	4.0		110.2	3.9	6.1	
Mepanipyrim	0.01	96.5	4.6	7.6	107.1	104.9	3.4	5.1	112.3	97.8	3.8	4.0	95.6	101.3	2.8	7.9	97.8
	0.1	97.7	3.8	13.7		106.6	3.4	4.9		104.4	4.3	4.6		106.6	5.2	8.1	
Methabenzthiazuron	0.01	97.5	3.3	4.2	78.1	103.1	2.1	4.5	75.9	97.2	3.0	3.4	62.2	101.1	4.2	7.3	68.7
	0.1	98.8	4.2	13.8		106.2	2.4	5.9		106.4	4.2	4.2		110.4	3.7	7.5	
Methidathion	0.01	98.3	3.6	7.1	107.3	100.3	5.0	8.1	104.4	97.8	3.8	4.2	91.1	100.4	3.6	7.1	96.8
	0.1	99.4	1.8	13.2		105.8	3.3	6.2		103.1	4.4	7.2		107.9	3.4	6.9	
Methiocarb	0.01	98.3	3.4	6.9	105.1	102.9	5.2	7.0	104.4	99.6	1.6	2.6	90.9	102.8	4.9	7.7	95.7
	0.1	97.8	4.2	14.1		106.9	3.6	6.6		106.8	2.7	4.1		112.0	6.8	9.4	
Methomyl	0.01	96.2	4.0	7.0	104.9	102.5	2.2	5.2	109.7	106.4	2.1	5.0	90.1	102.8	3.6	6.5	91.9
	0.1	101.2	3.4	14.5		109.2	2.6	5.1		113.7	3.2	4.5		113.1	2.6	6.2	
Methoxyfenozide	0.01	100.3	3.9	5.4	98.1	104.3	3.9	4.8	96.0	101.4	3.6	5.0	83.2	104.3	3.0	9.7	84.0
	0.1	102.8	3.0	13.9		108.0	2.9	5.5		110.1	3.1	4.7		115.8	4.8	6.7	
Metolcarb (MTMC)	0.01	85.2	1.8	4.9	101.3	94.8	2.3	6.4	102.8	87.7	4.4	6.3	87.0	91.4	3.3	9.0	92.4
	0.1	84.4	5.5	16.7		96.9	2.9	5.2		96.0	4.2	4.2		98.9	3.5	10.6	

Table 5. Comparison of Validation Results, and Mtatrix Effects Factors (MEF) of Melons and Kiwifruits in Method 2 (Continued 2)

Analyte	Fortified conc. (ng/g)	Melons (Flesh)				Melons (Whole)				Kiwifruits (Flesh)				Kiwifruits (Whole)			
		Trueness (%)	RSD _r ^a (%)	RSD _{wR} ^b (%)	MEF ^c (%)	Trueness (%)	RSD _r (%)	RSD _{wR} (%)	MEF (%)	Trueness (%)	RSD _r (%)	RSD _{wR} (%)	MEF (%)	Trueness (%)	RSD _r (%)	RSD _{wR} (%)	MEF (%)
Monolinuron	0.01	95.1	2.6	4.3	101.8	102.4	3.5	7.1	102.2	96.0	4.4	4.4	88.1	100.0	3.4	8.0	94.8
	0.1	97.3	4.6	15.0		104.5	2.1	6.0		103.5	2.6	5.5		109.6	4.6	7.0	
Naproanilide	0.01	95.8	5.2	7.4	107.9	99.6	5.0	5.7	107.8	95.0	3.1	3.1	87.0	96.0	3.3	8.4	95.4
	0.1	101.3	5.5	12.7		105.8	4.8	6.1		104.3	4.6	4.6		109.4	5.1	8.8	
Nitenpyram	0.01	89.6	3.9	4.1	108.1	93.2	3.1	6.4	110.7	51.8	3.8	14.9	90.5	49.9	5.0	12.3	91.0
	0.1	93.6	2.7	13.3		95.5	2.6	6.0		90.0	3.0	6.4		91.3	4.3	7.8	
Novaluron	0.01	80.8	6.8	6.8	106.5	91.3	7.5	8.4	107.0	80.6	4.1	10.1	91.2	81.6	5.4	11.8	100.2
	0.1	96.6	3.2	14.5		106.7	5.6	7.0		101.9	7.0	7.2		104.7	7.0	9.3	
Oxamyl	0.01	97.0	2.7	5.3	112.8	100.5	2.4	3.7	120.0	74.4	3.5	12.1	87.1	70.9	3.0	9.2	85.5
	0.1	99.0	3.1	14.8		103.0	2.7	4.0		100.9	1.5	2.6		102.6	4.7	7.0	
Oxaziclonofone	0.01	101.4	3.5	5.3	105.8	100.4	4.2	5.8	101.3	98.4	5.0	5.0	86.1	99.7	4.0	7.7	94.5
	0.1	102.5	2.7	13.7		107.3	3.0	7.9		108.4	3.2	4.8		111.0	5.9	9.2	
Oxycarboxin	0.01	85.3	5.1	5.8	102.7	90.6	1.0	6.2	103.3	46.3	25.5	26.4	85.1	67.9	2.9	9.1	96.2
	0.1	85.1	4.3	12.7		96.9	2.4	6.7		52.6	8.3	15.4		80.7	9.6	12.7	
Pencycuron	0.01	98.1	3.2	5.0	106.4	103.2	2.6	5.1	101.7	99.4	3.9	3.9	92.5	102.2	3.2	8.0	96.8
	0.1	103.7	2.7	13.4		107.9	2.2	5.1		110.0	1.1	3.7		113.4	4.9	8.8	
Phenmedipham	0.01	98.3	5.5	6.2	118.0	98.6	4.1	8.5	120.2	96.0	4.5	4.6	93.2	98.1	4.5	8.5	82.7
	0.1	97.0	5.3	13.3		103.8	3.4	5.2		104.7	3.7	4.1		105.4	5.1	6.9	
Phenthoate	0.01	98.6	1.7	7.3	103.7	101.1	3.3	4.6	104.0	98.7	2.2	3.5	86.8	101.2	3.7	8.1	92.7
	0.1	99.7	3.1	12.3		105.7	3.6	4.4		106.9	5.3	6.4		110.1	3.8	6.5	
Pirimicarb	0.01	95.7	2.3	4.8	110.4	99.0	2.3	5.9	108.5	97.5	2.2	3.0	94.1	99.3	4.1	7.8	95.5
	0.1	94.9	4.3	14.6		101.4	2.7	5.8		103.0	4.4	4.5		108.0	6.6	8.4	
Propaquizafop	0.01	93.8	2.1	5.6	108.8	99.6	2.0	6.5	107.5	94.3	5.2	5.6	92.4	96.0	4.1	7.2	90.2
	0.1	98.9	5.8	12.5		105.7	1.9	4.3		106.8	2.8	4.5		109.5	5.8	8.6	
Propoxur (PHC)	0.01	94.3	3.5	5.9	101.9	100.3	3.0	4.8	101.3	94.4	4.1	4.2	89.8	99.0	3.6	8.2	95.8
	0.1	94.4	3.5	14.4		102.8	2.4	5.8		101.2	2.8	4.3		106.6	4.6	8.0	
Pyraclostrobin	0.01	100.5	3.8	4.7	105.2	103.3	3.4	6.3	101.3	98.2	3.5	4.4	93.0	101.8	4.0	8.5	98.0
	0.1	102.2	4.3	12.6		109.1	1.9	5.7		105.8	2.7	2.7		109.6	4.7	7.9	
Pyrifthalid	0.01	101.5	2.9	5.6	105.8	103.0	2.5	6.4	103.3	98.9	3.4	3.4	90.6	102.2	5.2	8.5	95.8
	0.1	101.0	3.9	15.4		108.3	4.8	7.6		105.1	2.8	4.1		110.5	4.5	5.9	
Quinoxifen	0.01	86.7	6.1	6.4	106.6	92.9	3.5	7.8	105.8	88.9	2.7	6.1	90.8	90.8	5.0	10.8	96.1
	0.1	102.3	2.8	8.4		102.6	4.7	7.1		105.0	3.9	4.4		109.0	4.6	8.1	
Quizalofop-ethyl	0.01	92.7	2.8	4.9	104.2	94.7	3.8	6.6	104.0	89.3	3.0	5.3	93.6	92.1	2.8	9.5	99.5
	0.1	101.8	1.8	12.1		107.2	3.8	6.3		106.9	3.2	6.1		113.5	4.9	8.7	
Silaflofen	0.01	77.0	4.7	7.5	108.5	91.4	3.0	4.0	107.0	75.1	13.9	18.1	92.2	86.2	6.8	10.7	97.5
	0.1	183.1	4.4	58.5		99.3	7.5	8.3		92.0	14.7	14.7		99.8	13.6	13.6	
Simeconazole	0.01	100.4	5.0	6.6	107.6	98.6	6.6	6.6	106.3	94.0	2.2	7.3	94.6	100.1	5.1	7.7	95.9
	0.1	102.7	2.3	15.1		107.1	3.8	8.1		105.0	7.0	8.3		109.3	7.9	10.0	
Spinosyn A	0.01	76.5	2.9	4.7	114.1	78.4	4.3	7.1	112.3	75.3	4.5	11.6	90.2	72.0	4.2	10.4	93.2
	0.1	95.2	3.2	12.8		102.6	2.6	6.9		98.0	3.3	4.4		99.6	5.5	8.9	
Spinosyn D	0.01	76.8	3.4	7.9	101.6	70.7	3.2	9.5	102.3	71.5	2.3	5.8	87.5	83.4	6.6	9.2	94.6
	0.1	95.5	3.3	12.5		98.6	3.1	5.9		102.7	3.8	5.7		104.8	7.5	11.0	
Tebufenozide	0.01	99.9	5.8	5.8	100.1	103.6	2.1	5.1	101.3	97.9	4.6	4.8	52.2	101.6	3.7	8.5	54.7
	0.1	104.0	3.6	13.4		107.9	3.3	7.2		108.1	3.8	5.5		110.7	5.1	6.4	
Tebuthiuron	0.01	97.6	2.1	3.7	88.7	103.1	2.7	5.2	89.5	99.1	4.0	4.1	78.1	102.7	3.0	7.8	92.5
	0.1	98.1	4.1	12.4		105.8	2.8	6.2		106.1	4.8	4.8		110.6	4.7	6.9	
Tetrachlorvinphos	0.01	96.7	4.4	6.2	108.1	103.0	4.7	6.7	105.0	97.8	3.3	5.1	66.6	99.6	4.0	9.6	75.7
	0.1	102.5	3.2	15.9		106.1	2.0	6.0		104.8	5.4	5.4		109.4	5.4	7.1	
Thiabendazole	0.01	98.1	4.4	4.6	102.6	98.9	2.8	6.8	105.1	90.0	3.5	4.6	91.0	86.4	3.3	8.2	98.8
	0.1	98.0	3.6	13.6		103.2	2.5	5.7		97.7	2.9	4.7		99.1	5.6	7.0	
Thiacloprid	0.01	97.7	3.8	4.9	104.7	101.0	2.7	5.1	106.6	93.4	2.8	4.6	85.7	99.4	3.4	7.5	92.4
	0.1	98.7	3.8	13.4		105.5	3.6	6.6		105.0	2.9	5.1		110.5	4.2	7.5	
Thiacloprid-amide	0.01	93.8	5.7	5.7	107.8	98.2	4.3	4.8	108.1	89.8	3.9	7.1	92.4	92.3	2.7	8.1	93.3
	0.1	98.3	4.7	13.6		103.7	3.1	4.1		102.3	3.5	3.5		106.8	6.3	9.1	
Thiamethoxam	0.01	89.1	5.8	6.3	107.6	97.3	2.4	3.5	107.7	89.7	1.9	3.6	93.2	93.1	2.0	8.4	93.7
	0.1	99.0	3.8	14.9		104.6	2.7	4.8		103.1	2.9	5.0		108.5	5.3	10.2	
Thiodicarb	0.01	92.4	5.2	5.2	98.7	95.0	2.8	5.9	99.2	34.5	16.3	59.5	92.6	78.2	5.0	18.1	91.4
	0.1	92.7	5.4	12.4		99.9	4.3	8.4		60.5	7.4	54.3		95.1	9.3	15.9	
Tridemorph	0.01	129.2	6.8	10.1	100.8	137.5	8.6	13.0	101.4	135.3	3.4	10.0	90.0	152.4	4.6	10.9	93.9
	0.1	97.0	8.9	17.7		104.0	5.0	10.1		108.9	4.9	5.3		114.0	3.9	11.6	
Triflumuron	0.01	95.8	3.6	4.6	108.6	99.7	4.5	6.2	107.2	93.6	3.3	3.3	91.6	96.5	3.0	10.4	99.2
	0.1	104.8	3.5	12.3		107.3	2.6	7.2		106.5	3.8	7.0		110.5	7.0	7.7	
Triticonazole	0.01	102.1	3.6	6.0	102.6	100.6	6.0	6.8	102.6	93.1	5.0	6.4	90.8	98.8	4.3	10.1	95.4
	0.1	104.8	5.0	12.8		106.4	2.3	6.2		105.6	4.2	6.7		111.2	6.0	9.6	
XMC	0.01	92.6	3.6	5.5	103.9	98.5	2.9	5.6	106.0	93.7	3.0	3.7	83.8	95.9	4.1	8.3	92.4
	0.1	93.1	4.2	14.2		101.2	2.3	5.3		100.1	3.0	4.7		105.7	4.7	8.6	
Xylcarb (MPMC)	0.01	93.4	3.7	4.5	102.1	98.8	2.0	5.0	103.0	93.5	2.7	3.7	78.0	96.9	4.8	8.2	86.1
	0.1	94.1	3.0	14.5		101.7	2.9	6.0		100.9	3.2	4.2		105.4	4.2	7.1	

Did not meet the criteria of the guidelines

n = 2 × 5 days × 1 analyst

a: RSD of repeatability

b: RSD of within-laboratory reproducibility

c: Matrix effect factors calculated by area ratios of matrix-matched standard solution and solvent standard solution

また、Log K_{ow}が3.88と疎水性の強いシクロエート¹²⁾は果皮表面に多く含まれるワックス成分に残留した可能性も考えられた。このため、検査部位の変更に対応するには、抽出法や精製法の改善が必要と考えられる。

キウイーでは、果肉・全果の両方でガイドラインに適合した化合物は150化合物、両方で不適合だった化合物は9化合物であった。果肉と全果で適否が一致しなかった化合物は、アザメチホス、EPN、イソキサフルトール、チオジカルブ、トリアジメノールの5化合物であった。このうち、アザメチホス、EPN、イソキサフルトール及びチオジカルブは全果でガイドラインに適合した。

一方、全果で不適合であったトリアジメノールについては、キウイー果皮に多く含まれるポリフェノール類や色素等のマトリクスの影響が原因と考えられ¹³⁾、今後の精製法や分析条件の検討が必要とされた。ただし、従来法における併行精度及び室内精度はガイドラインに適合しており、スクリーニング目的での適用は可能と考えられる。

2. マトリクス効果の差

178の対象化合物について、メロンの果肉・全果、キウイーの果肉・全果におけるMEF (%) をTable 4及び5に示した。

メロンにおいては、メタベンズチアズロンが果肉・全果の両方で、インドキサカルブ及びイプロバリカルブが全果で、いずれもマトリクス効果が80%以下であった。また、ジメトモルフ (Z) は果肉・全果の両方で、フェンメディファムが全果において、いずれも120%を超えた。

キウイーでは、インドキサカルブ、メタベンズチアズロン、テブフェノジド及びテトラクロロビンホスが果肉・全果ともに、またアバメクチン、イプロバリカルブ、キシリルカルブ、テブチウロン及びフロニカミドが果肉でそれぞれ80%以下のマトリクス効果を示した。

各試料について果肉と全果のマトリクス効果を比較した結果、メロンにおいては、インドキサカルブ及びイプロバリカルブ、キウイーにおいては、アバメクチン、イプロバリカルブ、キシリルカルブ、テブチウロン及びフロニカミドを除いた化合物は、果肉と全果でマトリクス効果が類似しており、検査部位による顕著な差異は認められなかった。

また、Method 1と比較してMethod 2ではイオン抑制の影響を受けている化合物が多く見られた。Method 2で使用したLC-MS/MSは、トリプル四重極型とイオントラップ型を組み合わせたハイブリッド型であり、Method 1はタンデム型四重極質量分析計である。イオントラップ型MSはイオンの取り込みに時間を要するため、マトリクス成分がイオン源やトラップ内に蓄積しやすい傾向がある¹⁴⁾。この構造上の特性により、Method 2ではイオン抑制の影響が大きくなったと考えられる。

Table 6. Pesticide Residues Detected in Melons

Pesticide	Number of Positive Samples ^a	Country of Origin	Concentration (ppm)		MRL ^b (ppm)	
			Flesh	Whole	Flesh	Whole
Acetamiprid	1	Mexico	0.02	0.02	0.5	
Azoxystrobin	1	Mexico	(-)	Tr ^c		2
Clothianidin	2	Japan	0.01	0.01	0.3	
		Japan	0.01	0.02	0.3	
Diazinon	1	Japan	(-)	0.03		0.6
Difenoconazole	1	Japan	(-)	Tr		0.7
Dinotefuran	4	Mexico	0.01	Tr	1	
		Japan	0.09	0.10	1	
		Japan	0.10	0.11	1	
		USA	0.01	0.01	1	
Flonicamid	5	Mexico	Tr	0.01	2	
		Japan	(-)	Tr	2	
		Japan	Tr	Tr	2	
		Japan	0.02	0.02	2	
		Japan	0.02	0.02	2	
Imidacloprid	7	Honduras	Tr	0.01	0.2	
		Mexico	0.08	0.10	0.2	
		Mexico	0.03	0.02	0.2	
		Mexico	0.02	0.02	0.2	
		Japan	0.01	0.03	0.2	
		Japan	(-)	0.05	0.2	
		USA	Tr	0.01	0.2	
Metalaxyl ^d	3	Honduras	Tr	0.01	0.7	
		Japan	(-)	Tr	0.7	
		Japan	(-)	0.02	0.7	
Oxamyl	1	Mexico	Tr	0.01	2.0	
Tebuconazole	1	Mexico	(-)	Tr		0.2
Thiabendazole	2	Honduras	0.31	2.38	3	
		Honduras	0.13	1.33	3	
Thiacloprid	1	Japan	(-)	Tr		2
Thiamethoxam	1	Japan	0.05	0.08	0.3	

a: The total number of samples is 15.

b: MRLs for pesticides in melons as of July 10th, 2025 in Japan.

c: below the quantitation limit (0.01 ppm)

d: Includes Mefenoxam

3. 残留実態調査

妥当性評価試験において適合しなかった化合物を除き、メロン154化合物、キウイー150化合物を測定対象化合物として、実態調査を実施し、メロンの結果をTable 6に示した。キウイーにおいては、定量下限値以上で検出された化合物は確認されなかった。

メロンでは、14化合物が痕跡以上検出され、そのうち10化合物が定量下限値を超えて検出された。Log K_{ow}が大きい¹²⁾アゾキシストロビン、ジフェノコナゾール、ダイアジノン、チアクロプリド、テブコナゾール及びメタラキシルについては、果肉では痕跡程度または検出されなかったが、全果では検出された。チアベンダゾールについても、果肉での検出濃度は全果の検出値の1割程度にとどまった。一方、Log K_{ow}の小さいアセタミプリド、イミダクロプリド、クロチアニジン、ジノテフラン及びフロニカミドでは、果肉と全果の検出値が同値のものや果肉の検出値が全果より高いものもあった。アセタミプリドやイミダクロプリドなどのネオニコチノイド系農薬は高い浸透移行性を有するため¹⁵⁾、表皮から果肉への移行が生じた可能性が示唆された。

検出された化合物のうち、ダイアジノン、イミダクロプリド及びメタラキシルは、果肉では検出されなかったが、全果では検出が確認された。なお、2025年6月の時点の残留農薬基準値の対象となる検査部位において、食品衛生法に定められた残留基準値及び一律基準値（0.01 ppm）を超えて検出された化合物はなかった。ただし、検査部位が果肉であるイミダクロプリド及びメタラキシルは、今後検査部位の変更が行われる可能性があるため、全果の残留値について留意する必要がある。

ま と め

本研究では、2019年に検査部位が変更されたのを受け、東京都内で流通量の多いメロン及びキウイを対象に、これまでの検査部位である果肉に対して用いていた従来法が、新たに設定された全果にも適用可能かを検証した。

妥当性評価試験の結果、今回の測定を行った多くの化合物において、メロン及びキウイでの検査部位による顕著な差異は認められず、従来法は全果にも適用可能であることが確認された。

検査部位変更後の2019年度から2024年度にかけて、都内で流通していたメロン15検体及びキウイ44検体を対象に、果肉及び全果における残留農薬の実態調査を行った。メロンでは、14化合物が痕跡以上検出され、部位ごとの検出状況に差異が見られた。キウイでは、部位にかかわらず全ての化合物で定量下限値以上値は検出されなかった。なお、いずれの試料からも食品衛生法の残留基準値または一律基準値（0.01 ppm）を超える検出はなかった。

以上の結果から、従来法は果肉及び全果のいずれにも適用可能と判断した。今後も実態調査を継続し、新たに検査部位が変更になる農薬に備えるため、検査部位ごとの残留濃度や検出率の差異に関するデータを蓄積する必要がある。

文 献

- 1) 薬食審議薬麻発0730第1号通知：「食品中の農薬の残留基準値設定の基本原則」厚生労働省 薬事・食品衛生審議会 農薬・動物用医薬品部会，令和元年7月30日（令和3年3月11日一部改訂）。
- 2) 生食発0920第2号通知：「食品，添加物等の規格基準の一部を改正する件について」厚生労働省大臣官房生活衛生・食品安全審議官，令和元年9月20日。
- 3) Fujita, M., Yajima, T., Nagata, T., *et al.*: *J. Pestic. Sci.*, **39**(1), 36-42, 2014.
- 4) Shimshoni, A.J., Bommuraj, V., Chena, Y., *et al.*: *Agronomy*, **9**, 800, 2019.
- 5) 根本 了：厚生労働科学研究費補助金（食品の安全確保推進研究事業）令和2年度 分担研究報告書「食品や環境からの農薬等の摂取量の推計と国際標準を導入するための研究」課題4. 検査部位の変更が残留農薬等の検査及び分析結果に及ぼす影響と対処法の検討，国立医薬品食品衛生研究所，2021.
- 6) Food and agriculture organization of the United Nations world: Health Organization Codex Alimentarius Volume 2 Pesticides Residues in Food Second Edition Section 2 Codex Classification of Foods and Animal Feeds, 1993, Rome.
- 7) 岩越景子，田村康宏，大塚健治，他：食衛誌，**55**, 254-260, 2014.
- 8) 中島崇行，大塚健治，富澤早苗，他：食衛誌，**61**, 154-160, 2020.
- 9) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長：食安発1224第号，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（通知），平成22年12月24日。
- 10) European Commission Directorate-General for Health and Food Safety (DG SANTE), Document No. SANTE/11312/2021 Rev. 2, *Analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed*, 2022.
- 11) Rolim. P. M., Fidelis. G. P., Padiha. C.E.A., *et al.*: *Braz. J. Med. Biol. Res.*, **51**(4), e70609, 2018.
- 12) Turner, J. A. (ed.), *A world compendium The Pesticide Manual*, Nineteenth Edition, 10-1146, 2021, British Crop production Council, Cambridge.
- 13) Moysidou, A. M., Cheimpeloglou, K., Koutra, S. I., *et al.*: *Appl. Sci.*, **14**(14), 5990, 2024.
- 14) Soler, C., Mañes, J., and Picó, Y.: *J. Chromatogr. A*, **1067**(1-2), 115-125, 2005.
- 15) 上浦沙友里，伏脇裕一：安全工学，**57**(2), 137-144, 2018.

Impact of Changes Sample Parts on Pesticide Residue Analysis by LC-MS/MS
– Analytical Validation Study and Monitoring Survey of Melons and Kiwifruits–

Kyoko KAMIJO^a, Sanae TOMIZAWA^a, Takushi FUJIWARA^a, Kazuoki YAMAMOTO^{b,c}, Yuri SAITO^a, Tomomi TAKADA^a,
Yoshie KOKAJI^a, Yoshihiro OHSAWA^{b,d}, Maiko NOGUCHI^a, and Shoichi TAHARA^a

In recent years, conforming to international standardization of the sample parts used in pesticide residue analysis of agricultural products has been promoted in Japan. Since the notification issued by the Ministry of Health, Labour and Welfare of Japan (MHLW) in 2019, the designated sample parts have been gradually revised. In this study, to determine if the analytical method developed by our laboratory using QuEChERS can also be applied to the newly designated sample parts, we conducted validation tests on melons and kiwifruits, which are widely distributed in the Tokyo metropolitan area. The validation used both the conventional sample part (flesh) and the newly designated part (the whole fruit) and screened for 178 pesticides, including isomers and metabolites. As a result, the number of pesticides that met the criteria specified in the Guidelines for the Validation of Analytical Methods for Residual Agricultural Chemicals in Foods issued by the MHLW was 157 measured in the flesh of melons and 159 for the whole fruit at a spiked level of 0.01 µg/g, and 162 (flesh) and 160 (whole fruit) at a spiked level of 0.1 µg/g. For kiwifruits, the corresponding number of pesticides was 152 (flesh) and 155 (whole fruit) at a spiked level of 0.01 µg/g, and 154 (flesh) and 160 (whole fruit) at a spiked level of 0.1 µg/g. No substantial differences were observed between the sample parts for either crop, suggesting that the method is also applicable to whole fruit. A monitoring survey also was conducted on 15 melon samples and 44 kiwifruit samples distributed in Tokyo between fiscal years 2019 and 2024 to compare the detection levels of the target pesticides between flesh and whole fruit. In melons, diazinon (0.03 ppm), imidacloprid (0.05 ppm), and metalaxyl (0.02 ppm) were detected above the quantification limit in the whole fruit, but not in the flesh. Pesticides detected in both sample parts included neonicotinoid insecticides, which are known for their high systemic activity. In kiwifruits, no pesticides exceeding the quantification limit were detected in either flesh or whole fruit.

Keywords: pesticide residues, sample part, melon, kiwifruit, LC-MS/MS, validation study, monitoring survey

^a Tokyo Metropolitan Institute of Public Health,
3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073, Japan

^b Tokyo Metropolitan Institute of Public Health, at the time when this work was carried out

^c Present Address: Tokyo Metropolitan Bureau of Environment Tama Environment Office
4-6-3, Nishiki-cho, Tachikawa-shi, Tokyo 190-0022, Japan

^d Present Address: Wholesale Market Sanitary Inspection Station
50, Senjuhashido-cho, Adachi-ku, Tokyo 120-0038, Japan