Osaka University Knowledge Archive

Title	超臨界流体クロマトグラフィー適用極性範囲拡大に基づく新規残留農薬一斉分析法の構築
Author(s)	石橋, 愛実
Citation	大阪大学, 2016, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/55975
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

博士学位論文

超臨界流体クロマトグラフィー適用極性範囲拡大に基づく新規残留農薬分析法の構築

石橋　愛実

2016 年 1 月

大阪大学大学院工学研究科

目次

第 1 章　緒論 1

1.1.　農薬とは 1

1.2.　農薬の規制に関して 3

1.3.　残留農薬分析方法の変遷と現行法の問題点 6

1.4.　超臨界流体クロマトグラフィー 15

1.5.　本研究の目的 21

第 2 章　残留農薬一斉分析における SFC の適用と分離挙動の解析 25

2.1.　緒言 25

2.2.　実験方法 28

2.2.1.　試薬 28

2.2.2.　分析装置 31

2.2.3.　使用したカラム 33

2.3.　結果および考察 34

2.3.1.　SFC によるジクワットジブロミド および シペルメトリンの分離条件の検討 34

2.3.2.　指標 17 化合物を用いた SFC による分離挙動の解析 36

2.4.　小括 51

第 3 章　残留農薬一斉分析システム構築に向けた SFC 適用技術の検証 52

3.1.　緒言 52

3.2.　実験方法 54

3.2.1.　実験試薬 54

3.2.2.　分析装置 54

3.2.3.　データ解析条件 56

3.2.4.　ホウレン草サンプル抽出液の調製 57

3.3.　結果および考察 58

3.3.1.　多種類農薬の分析による当該 SFC 残留農薬分析システムの性能評価 58

3.3.2.　多種類農薬の分析に基づく SFC 分離挙動解析 68

3.4.　小括 77

第 4 章　総括と展望 80

謝辞 85

引用文献 87

発表論文 102

学会発表 103

巻末資料 105

巻末資料表 1　第 3 章分析対象 (506 化合物) バリデーション結果 105

巻末資料表 2　第 3 章分析対象 (506 化合物) ホウレン草添加試験結果 125

第1章 緒論

1.1. 農薬とは

農薬は農業生産において使用される化合物の総称であり，農地において農作物以外のいわゆる雑草に使用される除草剤 (Herbicide)，農作物の成長過程で害を与えるカビや害虫の防除，もしくは収穫後に農作物の保存を目的に使用される防カビ剤 (Fungicide)，殺虫剤 (Insecticide)，防虫剤 (Insect repellent)，殺ダニ剤 (Acaricide)，そして農作物の成長促進剤 (Plant growth regulator) など生物活性を有する様々な化学物質群のことをいう．農薬の古くはタバコ由来の硫酸ニコチン等を用いた殺虫剤や銅，石灰硫黄等の殺菌剤など天然物由来の農薬が使用されていた[1]. その後，防虫菊と呼ばれ，蚊取線香の材料でもあったシロバナムシヨケギク (*Tanacetum cinerariifolium*) の乾燥花を農地に撒き殺虫剤として使用していたが, この植物に含まれる生理活性を有する成分がピレスリン (Pyrethrin) をはじめとするシクロプロパンカルボン酸エステルを共通骨格にもつ化学物質であることが 1924 年に発見された[2]. このことが天然物から化学物質を農薬へ応用する方向転換のきっかけとなった[3]．ピレスリンは，シクロプロパンカルボン酸エステルが昆虫の神経細胞の受容体に作用しナトリウムチャンネルを持続的に開くことで脱分極を生じさせ神経毒として作用する．また，昆虫への活性は高いが哺乳類や鳥類の体内では速やかに代謝されるため毒性が低いことが明らかとなり[2]，多様な各種誘導体が合成された[4], [5]. これらを合成ピレスロイド系農薬 (Pyrethroid) と呼び，アレスリン，テトラメトリン，レスメトリンなどが初期に合成された．次いで殺虫効力，揮散性，安定性の向上を目指した合成研究が進み，フェンバレートなどシクロプロパンカルボン酸エステルを有さないが同様の生理活性を有する誘導体が合成され現在に至る．1940 年代以降，化学合成農薬が広く流通するようになり，1942 年には強力なホルモン様除草剤とし

て Boyce Thompson Institute の Zimmerman らにより 2,4-D (2,4-ジクロロフェノキシ酢酸, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid) が発見された[6]．それまで有効な除草剤がなく，農地に生える作物以外のいわゆる雑草は農業従事者らの手により取り除かれていたが，2,4-D の発見により除草剤の利便性が注目され，有機塩素系 (Organochlorine) をはじめとする除草剤が相次いで発見，開発され使用が広まった．1961 年，天然抗生物質 (Blasticidin S) がイモチ病の農薬として有効であると見出される[7]と他の抗生物質も農薬としての効用を見出され殺菌剤や防カビ剤として様々な農業用抗生物質も多く使用されるようになった. その後 2,4-D や DDT (ジクロロジフェニルトリクロロエタン, dichloro-diphenyl-trichloroethane) をはじめ化学農薬として初期に使用されていた有機塩素系農薬の毒性が強いこと，土中残留が長期であることなどが問題視されるようになるがこれは 1.2.に後述する．有機塩素系農薬に次いで登場したパラチオンなどの炭素-リン結合を伴う化学構造を有する農薬は有機リン系 (Organophosphate) 農薬に分類され，これらには現在までに，メタミドホスなどコリンエステラーゼ活性阻害を有する殺虫剤，芳香族アミノ酸の生合成を阻害するグリホサート，グルタミン合成酵素の拮抗阻害により作用するグルホシネートなどの除草剤等，多数の合成農薬が含まれる. 有機リン系化合物は戦時中，マラリアなどの疫病を媒介する虫を駆除する目的に合成され，その後農業用にも用いられるようになったが，アセチルコリンエステラーゼと不可逆的に結合しその活性を阻害するため農業従事者をはじめ中毒が相次いだ. サリンなどの神経毒も同様の作用機序である. このため現在ではヒトへの毒性が強い，環境汚染の原因となる，などの問題が報告された農薬の使用・製造を禁止する国や地域が増え，高活性かつ低毒性な新規農薬の開発が相次いだ．その結果，世界中で現在までに流通し，使用された農薬化合物は 1000 を超える[8]．基準となる骨格から多様な類縁体が合成されたため，農薬と呼ば

れる化合物は多種多様の生理活性を有する化学構造を持ち，多くのハロゲン原子を含む有機ハロゲン系，炭素-リン結合を有する有機リン系，スルホニル基をはじめとする硫黄を含む農薬，ピリジン，イミダゾールなど複素環構造などに由来し窒素を含む農薬など作用機序を担う官能基や構造によって 100 種を超えるクラスに分類され[8]，種々の官能基にも由来し物理化学的特性は大きく異なり，極性や揮発性などの幅が広い．

1.2. 農薬の規制に関して

農薬は作物の生産と収益を高めることを目的に使用され，近代農業には欠かすことのできない化学物質であるが，1962 年に刊行された Rachel Carson による “silent spring” を契機に，有機塩素系農薬など残留性の高い農薬による環境汚染や食物連鎖による生物濃縮，慢性毒性などが懸念されるようになった[9]．これ以降農薬の使用用途や使用量等が規制され，有害な農薬の製造・使用が禁止されるのみではなく，殺菌剤や殺虫剤，除草剤等の農薬がヒトに与える影響を懸念する消費者意識の高まりから，流通する食品中の残留農薬量が規制される運びとなった．EU，アメリカ合衆国，日本において，農薬をはじめ動物用医薬品などの食品に使用される化学物質の最大残留基準 (Maximum Residual Limits; MRLs)[a] が制定されている．

日本において，2006 年 5 月以前は食品衛生法により，250 農薬，33 動物用医薬品等を対象に限られた特定の“農薬－食品”の組み合わせにのみ MRL が設定されており規制されていた．このため，MRL が設定されていない農薬等を含む食品，登録外の食品に登録済み化学物質が残留した食品の流通を規制すること

[a] MRL; 魚毒性試験，ラット経口投与試験などの毒性試験結果から算出されるヒトの健康に害を及ぼす恐れの無い一日摂取許容量から設定される．

は困難だった．そのような中，2000 年にはすでに日本では使用および製造の禁止された有機塩素系農薬である DDT が中国産の茶葉から, 2005 年には輸入ウナギからマラカイトグリーンが検出され問題となった．マラカイトグリーンは当時日本国内では食品から不検出 (分析装置の検出下限以下) とされていた．2007 年頃には冷凍ギョーザに高濃度のメタミドホスが混入され中毒者が発生するなど社会的に影響の大きな事件も発生した．メタミドホスは有機リン系農薬であり, 農薬取締法に則り日本国内での使用は禁止されているため，どこでどのように混入されたのかをめぐり外交問題にも飛び火した．このように輸入食品の増加や加工食品原材料の輸入，国内で生産される外来産農作物種の増加などの事由により,

A) 日本では使用が認められていないがアメリカや EU，中国，東南アジア諸国など日本と食品輸出入の関係がある国や地域では使用が可能な農薬が輸入農作物に残留している場合
B) 食糧確保のために行われる二毛作などで, 一期目で栽培された農作物への使用が許諾されている農薬が土中残留し, 十分な半減期を経ぬまま二期目の農作物が植えつけられる際, 一期目で使用された農薬が二期目の農作物に吸収され残留する可能性があるが, この農薬は二期目で栽培された農作物への使用は認められていない場合
C) 近隣農地で異なる種の農作物が栽培され，農薬が飛散する場合

など MRL が設定されていない“農薬－食品”の組み合わせで国内に流通する食品中に農薬等の化学物質が残留している可能性を考慮し, 食品の安全を保護し, 国民の健康を守り，輸出入における農作物をはじめとする食品価値の保全を目的に，欧米諸国に倣い 2006 年 5 月にポジティブリスト制度が施行された[10]．こ

れにより原則すべての食品に関わる化学物質－農薬，動物用医薬品，飼料添加物など－の残留は禁止され，国内で使用可能なものにのみ個別の MRL が設けられた．制定前は個別の MRL が設定された化合物数は 250 農薬，33 動物用医薬品等であったものが 799 化合物に拡大し，人の健康を損なう恐れのないものとして銅，硫黄，生石灰など 65 化合物が登録された．MRL の設定値に関しては施行以前に基準値が設定されていた化合物に関しては国内の現行基準もしくは国際的な統一基準である CODEX[b] 基準が採用され，用途登録外の農作物における基準値は CODEX 基準値を参考に，CODEX 基準のない農作物においてはヒトの健康に影響を及ぼす恐れの無い濃度として世界的に採用されている一律基準 (0.01 ppm) が設定された．これにより国内において農薬登録がない等の農薬等化合物にも CODEX 基準や一律基準 (0.01 ppm) が設定されることとなった (図 1)．現在，日本の MRL は 787 の農薬とグループに個別に制定されている (平成 27 年 3 月最終更新)．また，70 成分が対象外物質として登録されている (平成 27 年度 11/11 更新)．

農薬取締法によって国内で使用可能な農薬は規制されており，それ以外の化学物質に関しては，

A) 化学企業による農薬原体の製造がすでに終了し，それを含む製品が製造されなくなった
B) CODEX や EU の基準が削除された
C) 国内の農薬登録が失効した，もしくは承認がない

等の理由により厚生労働省において「現在は国内外において食用の製造・販売・

[b] CODEX: 消費者の健康の保護および食品の公正な貿易の確保等を目的として 1963 年に FAO 及び WHO により設置された国際的な政府間機関のこと．国際食品規格の策定等を実施し，MRL に関しても規格を策定している．日本は 1966 年より加盟．

流通・使用がなされていないと判断できる」とされ，個別の MRL は削除され，一律基準 (0.01 ppm) が適用される．農薬登録のない農薬が食品から検出された場合，または農薬登録済みの農薬が基準を超えて食品に残留していた場合，その食品は全て回収，破棄され流通禁止の措置がとられる．全ての化学物質がモニタリングの対象である．

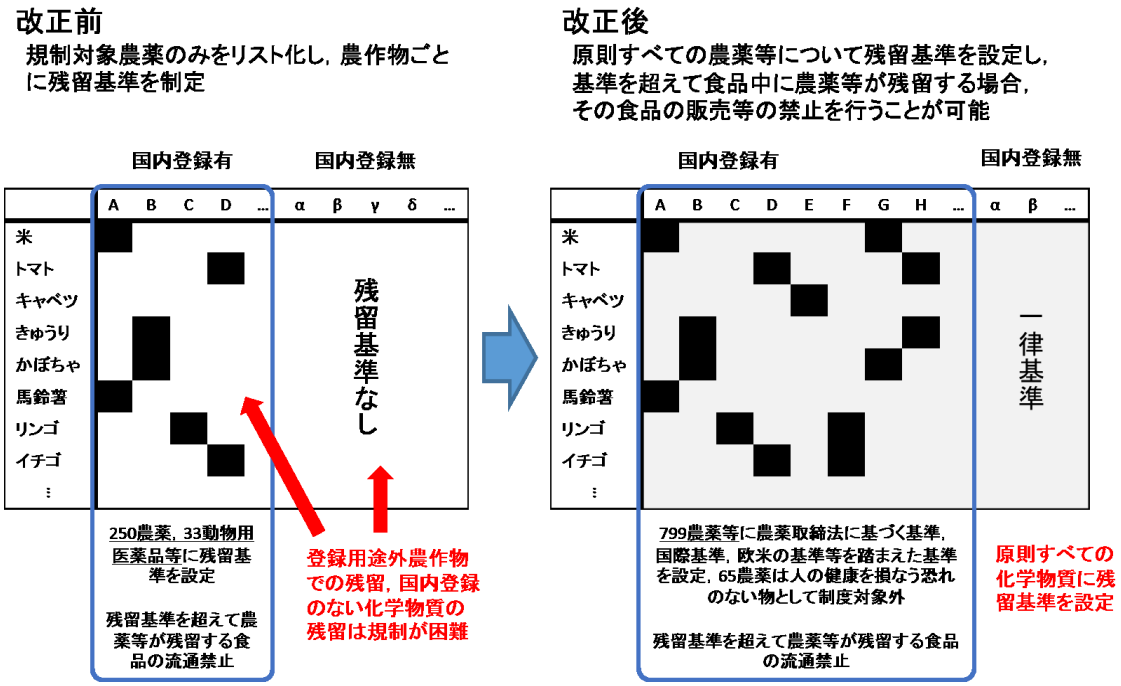


図 1　ポジティブリストの概念図

1.3. 残留農薬分析方法の変遷と現行法の問題点

農薬の分析は試料である農作物の粉砕に始まり，抽出，精製，検出と続く．農薬として使用される化合物が少なかった 1950 年代に使用されていた農薬は選択性が低く，様々な用途で使用された．これらの農薬の毒性や残留性の高さが懸念されるようになると土中や農作物中に残留した DDT やアルドリンなど当時頻用されていた有機塩素系農薬を検出対象とした測定方法が開発，報告された [11]–[15]．燃焼法や塩，亜鉛によって脱塩素させ，生じた塩素イオンを電位差測

定で測定するなど，有機塩素系農薬に含まれる全塩素量を測定する方法や，レゾルシノールを用いた誘導体後，分光光度測定を行う方法論が示されるなどもしたが，いずれの検出方法も選択性に欠けていた．有機塩素系農薬が問題視されるようになると高選択性の，高活性かつ低毒性農薬が様々登場し様々な化学物質が使用されるようになり，検出法の選択性と解像度の高度化が求められるようになった．

そこで農薬分析において選択性の向上を目的に使用が広まり始めたのがクロマトグラフィー (chromatography) である．クロマトグラフィーとは，ロシアの Tswett によって植物の色素を分離する方法として 1906 年に提言された．葉緑素中に含まれる複数の色素を分離するために生まれ，”color-writing” の意味を語源に持つ．クロマトグラフィーは現在，気体や液体といった移動相と，固体または液体の固定相の両相に対する試料分子の物理的もしくは化学的な相互作用の程度の差を利用した成分分離手法を指し示す一般用語として用いられる．クロマトグラフィーによって分けられた試料成分は検出器によって検出され，目的化合物以外の成分との分離が達成されることでクロマトグラフィーを介さない検出法に比べ選択性および解像度が向上する．移動相として用いる物質の状態によって，ガスクロマトグラフィー (gas chromatography, GC) と液体クロマトグラフィー (liquid chromatography, LC) に大別され，残留農薬分析ではこれらが検出法における分離部として頻用される[16].

GC は移動相にヘリウムや窒素などの気体を，固定相にシリカゲルやアルミナなどの固体 (気-固クロマトグラフィー; gas-solid chromatography, GSC) もしくはポリメチルシロキサンやポリエチレングリコールなどの液体 (気-液クロマトグラフィー; gas-liquid chromatography, GLC) を用い，気化した溶質の分配もしくは吸着によって分離を行う．GC は気体の移動相によって気化した試料分子を

移送するため，比較的揮発性に富んだ成分の分離に用いられる．キャリアガスとして頻用されるヘリウムなどの気体は拡散係数が高く低粘性であるため，中空のキャピラリーカラムを用いることでカラム長を長くし，カラム温度を操作することで蒸気圧の差を利用し幅広い揮発成分の分離に用いられている．1956 年の頃には GC を用いた農薬の分析が報告された[17]．しかし，低揮発性の成分はカラムの操作温度によっては蒸気圧が不十分で揮発せずキャリアガスで運ぶことが出来ない上に熱安定性が乏しい化合物はカラム内部で分解してしまう[18]．熱安定性に乏しい農薬として，トリクロルホン，ナレド，パラチオン-メチルなどの農薬が挙げられる．トリクロルホンは熱により容易に脱塩酸化し他の農薬であるジクロルボスに分解し，インタクトな分子を測定することが難しい．他の農薬とともに一斉分析を試みる場合は上記の理由によりジクロルボスが検出される．この場合，ジクロルボスそのものが使用されたためなのか，トリクロルホンが使用されたのかが区別できず，化合物ごとに異なる残留値が農作物に設定されている場合判断ができない．この他にもナレドも熱により脱臭素化しジクロルボスに変化する．パラチオン-メチルもトリクロルホン同様，熱分解性かつ反応性に富む．多くの農薬は農作物毎に異なる個別残留基準が設定されているため，化合物そのものを測定する必要があるが，このような化合物は他の化合物とともに検体に含まれていた場合，その残留値を正確に測定することが難しい．このような熱不安定性農薬や親水性が高く難揮発性の農薬は誘導体化法[18], [19]などが用いられるが，GC 分析に供する前の前処理時間が長くなるというデメリットもある．また，抗生物質でもあるアバーメクチンやエバーメクチンといった農薬は分子量が大きく一般的に GC での分析は難しい．

対照的に，LC は移動相に水や有機溶媒などの液体溶媒を，固定相にシリカゲル等の固体を用い，分配，吸着，イオン交換，サイズ排除などの相互作用を利

用し成分分離を達成する．原理的には移動相溶媒に可溶な試料成分であれば難揮発成分やイオン種，高分子化合物も分離の対象とし得る．このため GC で分析するには不向きな化合物の分析も可能になった[20]．シリカゲル，アルミナあるいはポリマービーズなどの多孔質粒子表面への吸着と，移動相の溶出力によって試料分子が固定相から解離することで固定相と移動相間で分配が繰り返され，試料分子の極性によって移動度に差が発生することを利用し試料成分を分離する．粒子表面に化学修飾される官能基の極性により固定相の極性を多様に変化することが可能であり，固定相と試料分子，移動相の極性に起因する親和性の差を利用した LC は，幅広い極性を持つ農薬の分析に多用されているが，詳細な条件は細分化される (表 1)．分配クロマトグラフィーは固定相官能基の極性により分離可能な試料分子の極性幅が異なるためである．

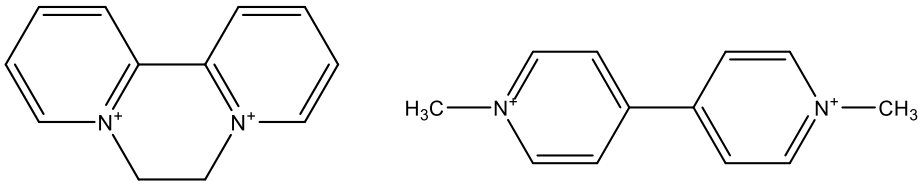
活性化した未修飾のシリカゲル，また，シリカゲルにジオール基，シアノプロピル基等の極性官能基を化学修飾した固定相は *n*-ヘキサンやテトラヒドロフラン (tetra hydro flan, THF) ，アセトンといった非極性有機溶媒を移動相に使用することで極性の高い化合物が固定相と強く相互作用し固定相への保持が起こる．移動相の極性を上昇させることで極性の低い化合物から極性の高い化合物へ順に溶出するため，一般的に順相液体クロマトグラフィー (normal-phase LC, NP-LC) と呼ばれる．しかしこの原理では低極性の化合物は固定相への保持が弱く分離が達成される前に溶出してしまう．さらに，NP-LC は非水系移動相条件を用いねばならないため移動相に水が使用できない．ゆえに親水性の高い高極性化合物は移動相に用いる有機溶媒への溶解性が低いため分析が困難であり，農作物には多量の水分が含まれ試料から完全に脱水を行うことは難しく残留農薬分析では非水系の NP-LC が用いられることはほとんどない．HILIC (親水性相互作用クロマトグラフィー) に関しては後述する．

NP-LC	移動相極性 ＜ 固定相極性
移動相極性の変化	低 ➡ 高
化合物の溶出順序	低 ➡ 高
試料分子極性に対する保持力	低極性化合物 << 高極性化合物

対照的に，フェニル基，オクチル基，オクタデシルシリル基など様々な低極性官能基を化学修飾した固定相はメタノールや水，アセトニトリルなどの極性が高い溶媒を移動相に使用することで NP-LC とは逆の溶出挙動を示す．低極性官能基と強く相互作用する疎水性化合物は固定相に保持され，移動相の極性を下げることで溶出するため，極性の高い化合物から極性の低い化合物の順で溶出する．このため，NP-LC と比較し逆相液体クロマトグラフィー (reversed-phase LC, RP-LC) と言われる．移動相に水を用いない非水系 RP-LC は区別するため non-aqueous reversed-phase LC (NARP) と表されることもある. RP-LC は NP-LC に比べ固定相の官能基種が幅広いため選択性が高く，様々な分野で利用されている．残留農薬分析においても GC に並び最も頻用されているクロマトグラフィーである．しかし，RP-LC では固定相の低極性官能基と相互作用が弱く移動相である水やメタノール (MeOH) などの極性溶媒に親和性の高い親水性化合物は，移動度が早く固定相への保持がおこる前に溶出してしまう．さらに，多孔性シリカゲルに低極性官能基を化学修飾した固定相を用いた場合，塩基性化合物がシリカゲル担体表面に露呈している未反応のシラノール残基と強く静電的に相互作用しピークがテーリングすることもある．このため農作物や食肉などの食品中に残留する微量な化学物質を測定する農薬分析において，カラムへの保持が弱く分離できないことによる選択性および感度の低下，カラム内への吸着により化合物強度の低下およびピーク形状の悪化で残留量の計測が困難である状況は避けねばならず, 疎水性の農薬化合物と高親水性の農薬化合物を RP-LC を用いた一斉分析手法は報告がない.

RP-LC	移動相極性 ＞ 固定相極性
移動相極性の変化	高 ➡ 低
化合物の溶出順序	高 ➡ 低
試料分子極性に対する保持力	低極性化合物 ＞ 高極性化合物

NP-LC，RP-LC いずれの方法でも分離が困難な高極性化合物はさらに異なる分離条件が用いられる．このような高極性農薬の代表例として議論の中心になることが多い農薬は先述の有機リン系農薬の中でも解離性のリン酸基を有し酸性を呈すグリホサートやグルホシネートといった除草剤や，第四級ピリジニウム環を有するため塩基性を呈するビピリジニウム系農薬 (Bipyridinium) のジクワット (Diquat) やパラコート (Paraquat) である (図 2). これらは通常アルミニウム塩 (グリホサート，グルホシネート) や臭素塩 (ジクワット)，塩素塩 (パラコート) の形で固体となっているが，溶液中ではイオン体となる．ジクワットおよびパラコートは厚生労働省通知試験法では水酸化ナトリウムおよびフェリシアン化カリウム存在下における蛍光誘導体化 (酸化) により第四級ピリジニウムの活性を不活化し RP-LC により分析する個別分析法が使用される．



Diquat　　Paraquat

図 2　ジクワットおよびパラコートの化学構造

ジクワットやパラコート，グリホサートなどの高親水性化合物のインタクト分子を分析するための手段の一つが親水性相互作用クロマトグラフィー (Hydrophilic Interaction Chromatography, HILIC) である[21]．HILIC は NP-LC の一種と考えられ，移動相として少量の水をアセトニトリル (ACN) などの非プロト

ン性有機溶媒に添加することで水分子が固定相の官能基に対して極性の試料分子と競合することを利用し，NP-LC で強く保持される極性化合物を溶出する．移動相に水を用いるため，水溶性化合物の分離にも有効である．これまで，極性の高い有機リン系農薬やビピリジニウム系農薬の分離に利用されている[22]–[24]．しかし NP-LC であるため HILIC は疎水性化合物の保持が弱く，高極性化合物との同時分離は難しい．

HILIC	移動相極性 ＞ 固定相極性
移動相極性の変化	高 ➡ 低
化合物の溶出順序	高 ➡ 低
試料分子極性に対する保持力	低極性化合物 << 高極性化合物

ここまでの LC の分類をまとめると表 1 のようになる．つまり，幅広い極性の農薬群を全てモニタリングするためには，複数の固定相，移動相の組み合わせからなる LC 分析条件が必要となる．

表 1　LC モードの分類

試料分子	高極性化合物 イオン性化合物	極性化合物	極性/非極性化合物	疎水性化合物
モード	HILIC	NPLC	RPLC	NARP
移動相	極性有機溶媒 (ACN) + H_2O	非極性有機溶媒 (ヘプタン等) + イソプロパノール	H_2O + 極性有機溶媒 (MeOH, ACN, THF)	有機溶媒 (MeOH, ACN, アセトン, クロロホルム等)
固定相	極性官能基	極性官能基 Silica, Diol	非極基官能基 ODS, C8, Phenyl	非極性官能基 ODS, C30

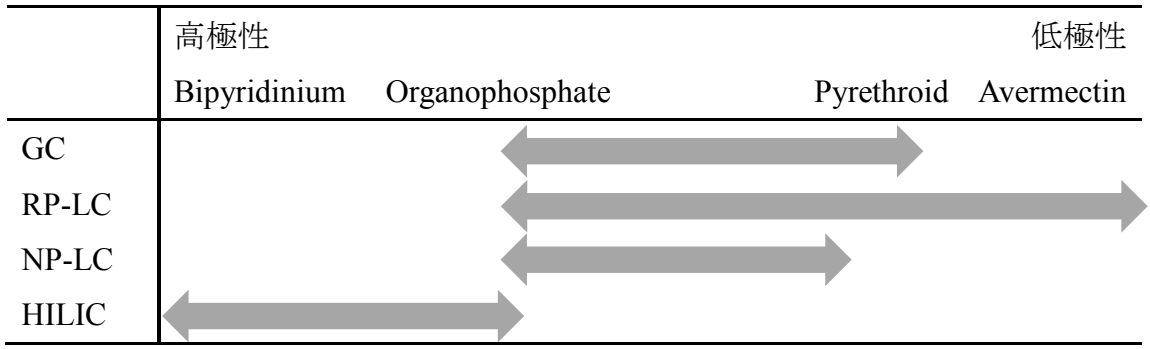
また，HILIC と同様にイオン性の高極性化合物の分離に効果的な手法がイオン対 LC (ion-pair RP-LC, IP-RPLC) と呼ばれる方法である[25], [26]．この手法はアルキルスルホン酸などの酸性試薬を移動相に添加することで，試料分子が

添加試薬由来の対イオンとイオンペアを形成し固定相と相互作用するイオンペア分配と，添加試薬由来の対イオンが固定相に疎水吸着し試料分子とイオン相互作用を起こすイオン交換を利用して試料成分を分離する．クロマジンとメラミンの分離[27]，グリホサートやグルホシネート[28]，ビピリジニウムや 4 級アンモニウム系農薬の分離などに利用された[28]–[31]．RP-LC で使用する固定相および移動相の条件に，移動相に添加剤を加えることで高極性化合物も同時に分析することが可能であるが，不揮発性の酸が検出器において析出し検出の妨げとなる，ベースライン上昇による感度低下などが問題視されている．

また，イオン交換基 ($-SO_3^-H^+$，$-CH_2^-N^+(CH_3)_3OH^-$ など) を多孔性シリカゲル表面に化学修飾した固定相を用い，強陽イオン交換もしくは強陰イオン交換により分離を行うイオン交換クロマトグラフィー (ion-exchange liquid chromatography, IE-LC)[32] などの検討もなされている[33], [34].

このように広義での LC を用いた農薬分析の報告例は多くあるが，その詳細な分離条件は大きく異なる．様々な溶媒は異なる誘電率や屈折率などを有するため全ての溶媒は混和できず，溶離液として混和できる溶媒の組み合わせには限りがあり移動相の選択性は低い．それに追随し移動相極性によって効果を発する固定相の選択性も縮小され，幅広い物理化学的特性を有する農薬すべてを保持する固定相，溶解する移動相を LC 条件において導き出すのは困難である．GC においても先述のように熱を利用するため網羅的な一斉分析法の実現は難しい．このため全ての農薬のモニタリングには異なる複数の条件を用いて化合物を分離し，検出器で検出する必要がある (表 2)．例えば先述のジクワットと疎水性農薬であるピレスロイド系農薬であるシペルメトリンを同時に分析するには移動相，固定相への親和性が大きく異なるため困難であるといえる．

表 2　各分析法の適用範囲の概要



現代の農薬はその化学物質が有効な菌や昆虫に対する選択性が高く，それらの菌や昆虫が付着する農作物も絞られることから分析対象の農作物によってモニタリング対象の化学物質は自ずと絞られる．しかし各国や地域間での農作物の流通が活発になり，一部共通の基準が導入されたとはいえ農業形態が異なる地域間では同一の農作物に MRL が設定されている農薬種が異なる事例は未だ多い. 1.2 でも述べたように日本のみではなく農薬の使用に関する法規制と，食品中に残留する化学物質量の規制が各国や地域で進み，数多くの化合物がモニタリングの対象となったが，化学物質一つ一つを対象にした個別分析法や限られた化学物質のグループ分析法では同じ農作物を様々な異なる分析手法に供さねばならないため流通前に全ての食品をチェックすることは不可能だった．十分な検査が行われず見逃された食品が国内に流通し中毒が発生することはもちろん，輸出先の国や地域において中毒が発生する，検疫所において現地の法規に則らない違反が発生する事は先述のメタミドホス混入冷凍餃子事件のように外交にも大きな影響を及ぼすため防がなければならない．このためより多くの成分を一斉に分析しスループットとモニタリングの解像度を向上させる手法の開発が望まれ，これまでに述べた GC や LC を基盤とした複数のクロマトグラフィーを利用した分析法が検討，報告された．多成分がモニタリングの対象となったことで検出器としてより多くの成分の同時検出が可能な質量分析 (mass

spectrometry, MS) を検出器としてクロマトグラフィー後段に接続した分析法が一般的である．MS は試料分子をイオン化し高真空中で加速させ，電場や磁場の中を通過させて各イオン種の質量と場の相互作用の程度の差を利用してイオン種を分離し検出する手法である．質量電荷比によりイオン種を分離，検出し記録するため選択性と解像度がそれ以前の検出器に比べ向上し，MS とクロマトグラフィーを接続することで残留農薬分析における一度に分析可能な農薬数は各段に多くなった．これまでに報告された GC/MS を用いた一斉分析系では 1 度の分析で分析可能な化合物数は 150 化合物[35]，310 化合物[36]と多い．しかし検討された化合物範囲は広くなく揮発性の高い熱に安定した比較的低分子の農薬に限られる．LC/MS は GC 以上に幅広く数多い農薬の一斉分析が検討されている[37]．その数は 105～556 化合物に上る．用いられる MS の質量分離法の違いにより検討数は異なる．三連四重極型タンデム質量分析 (triple-quadrupole tandem MS; QqQ MS)[38], [39]，飛行時間型質量分析 (time of flight; TOF MS)[40]，オービトラップ型質量分析[41]を接続した分析法などがある．しかし，クロマトグラフィーに起因する適用可能極性範囲を背景に，ジクワットやグリホサートなどの高極性化合物まで含んだ全ての農薬を網羅的に分析可能な分析システムは未だ達成されていないため，様々な細かく条件が異なるメソッドを併用することで農薬等化合物のモニタリングがなされている．

1.4. 超臨界流体クロマトグラフィー

超臨界流体 (Supercritical fluid; SF) は臨界温度と臨界圧力を超えた状態にある物質を指す (図 3)．固体，液体および気体と同様，温度と圧力の条件により決定される相状態を示し，臨界温度を超えているため分子の熱運動が激しく拡散性が高いが，臨界圧力も超えているため分子間力は気体に比べると高い．この

ため臨界点以上では物質は液体に近い密度と溶媒和力を持ちながら，粘度は気体様に低く，拡散係数は気体と液体の中間をとる[42] (表 3)．超臨界状態の物質はその密度を理想気体に近い希薄な状態から液体に近い高密度な状態まで，分子の凝集を伴わず加圧により連続的に変化させることが可能である．分子間相互作用が十分に強い状態では，SF は高分子や低揮発性化合物など様々な物質を溶かすことが可能であり，特に超臨界水と超臨界二酸化炭素 (Supercritical fluid carbon dioxide; $SCCO_2$) は学術的にも産業的にも様々な用途において溶媒として用いられている．

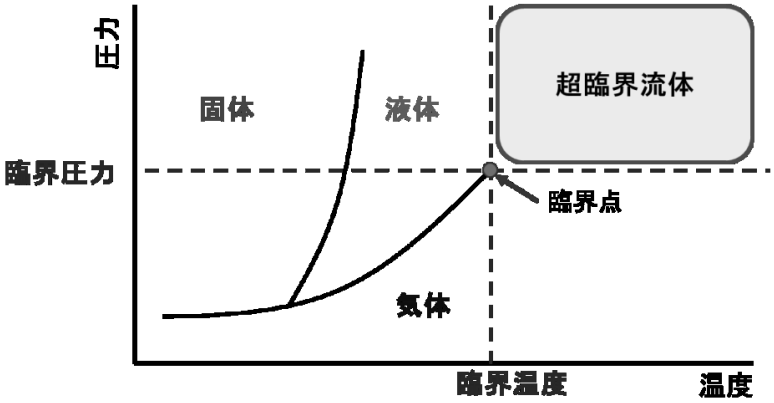


図 3　物質の相図

表 3　気体，液体，超臨界流体の物性比較

物性	気体	超臨界流体	液体
密度 [$kg \cdot m^{-3}$]	0.6～2	300～900	700~1600
拡散係数 [10^{-9} $m^2 \cdot s^{-1}$]	1000～4000	20～700	0.2～2
粘度 [10^{-5} $Pa \cdot s$]	1～3	1～9	200～300

$SCCO_2$ は臨界温度 31.1°C，臨界圧力 7.38MPa と比較的ハンドリングがしやすい特性があるため，抽出・有機合成・材料合成などの分野で応用されている．

抽出溶媒として超臨界流体を用いる超臨界流体抽出 (Supercritical fluid extraction; SFE) は抽出物の収率や純度が高く，天然物からの各種フレーバーや薬効成分の抽出に利用される．また臨界圧力から大気圧に圧力が下がると溶媒として使用した $SCCO_2$ は気体となるため，食品等有機溶媒の使用が戸惑われる分野においても有効であり，コーヒー豆からのカフェイン抽出などにも利用されている．また，SFE は残留農薬分析において農作物からの抽出・精製操作としても利用される．

超臨界流体クロマトグラフィー (Supercritical fluid chromatography; SFC) は，超臨界流体を移動相に用いるクロマトグラフィーである．中でも前述のように $SCCO_2$ はハンドリングのしやすさに加え無毒性, 無反応性, 取り扱いの簡便さ, コストの安さのため SFC の移動相としてよく用いられる. 超臨界流体は低粘性, 高拡散性というクロマトグラフィーの移動相として好適な性質を有しており, 高い拡散性により高流速分析においても高い分離能を示す. また, 低背圧の特性を生かしてカラム長を伸ばすことにより分離能を容易に向上させることが可能である[43], [44]．$SCCO_2$ の溶解性は *n*-ヘキサンと同程度であるといわれているがモディファイヤーと呼ばれるメタノールなどの極性溶媒の添加により移動相の溶出力を変化させることが可能である．通常，LC に用いられる移動相溶媒は *n*-ヘキサン，アセトニトリル，THF，メタノール，水であるが，水と油を混和することが不可能なように *n*-ヘキサンとメタノールを混和することはできない．しかし，SFC では $SCCO_2$ にメタノールを混和することが可能であり，移動相の組成を変化させることで *n*-ヘキサンからメタノールまで移動相極性が大幅に変化する[45]．これは SFC の大きな利点である．

SFC の登場は LC より古く，当初は GC の延長上に SFC は位置づけられていた．中空のキャピラリーカラムを固定相に，$SCCO_2$ を移動相に用いるキャピ

ラリーSFC は，GC に比べカラム温度が低く熱分解性の化合物を安定して分析できるため GC に不向きな農薬の分析にも応用された[46]–[50]．キャピラリーSFC はその後効果的なアプリケーションが無く衰退したが，LC 用の充填型カラムを用いた充填型カラム SFC の登場により SFC が再び注目されることとなる．SFC は SF の拡散力が高く，LC で用いられる溶媒に比べ粘度が低いため充填型カラムの隅々にまで移動相が拡散し理論段数を向上させることが可能であるため分離能が高い．主たる移動相である $SCCO_2$ にモディファイヤーである有機溶媒を混和し，混和組成を段階的に変化させていくことで移動相極性を大幅に変化可能であることに加え，固定相は疎水性固定相も親水性固定相も利用することが可能であるため選択性が高い[51]．移動相の極性変化の向きは低極性から極性が上がるため NP-LC と同様であるが，固定相は NP，RP で使用される全ての固定相を使用することが出来るため，分離挙動は固定相官能基の極性を大きく反映する[51]．このため，目的の試料分子に応じた固定相の選択によって効果的な分離条件を選択することが可能であり，LC と比較して様々な幅広い化合物への適用性が高い (表 4)．このため幅広い分野で SFC は利用され，イソプレノイドや脂質といった疎水性化合物の分離や[43], [44], キラルセレクターを有した固定相の特性が LC 以上に高分離に反映される[52]として製剤のキラル分離に利用されている[53]．しかし SFC はモディファイヤーとして添加される極性溶媒によって移動相極性が大幅に変化するが，モディファイヤー組成が 0－10%に上昇する間と，10%以上の添加量では移動相極性の変化度が大きく異なること[54]に起因してか，これまでの SFC を用いた化合物の一斉分析法はモディファイヤーを 50%以上添加することも, 大幅にモディファイヤー組成を変化するグラジエント条件を使用することもなかった．極性の似通った化合物群の一斉分析が主であり，$SCCO_2$ が *n*-ヘキサンと同様の溶媒力であるため，中でも疎水性化合物の分

析への利用が主である．モディファイヤーは対象の試料分子のうち，固定相との相互作用が強いものを移動相に溶解する役割で使用されている．このため，*n*-ヘキサンにしか溶解しない疎水性化合物と有機溶媒ならメタノール，極性溶媒なら水にしか溶解しないような高親水性化合物までの幅広い極性化合物群を一斉に分析対象として検討されたことはない．そのような化合物群は何か．生物学で言えば糖，アミノ酸などの親水性化合物および脂質やステロイドなどの疎水性化合物から成る代謝物が挙げられるが，本章でこれまで述べてきた農薬も同様である．

表 4　SFC 条件と LC モードの比較

<table>
<tr><td>試料
分子</td><td>高極性化合物
イオン性化合物</td><td>極性化合物</td><td colspan="2">極性/非極性化合物</td><td>疎水性化合物</td></tr>
<tr><td>LC
モード</td><td>HILIC</td><td>NP-LC</td><td colspan="2">RP-LC</td><td>NARP</td></tr>
<tr><td>移動相</td><td>極性有機溶媒
(ACN)
+
H_2O</td><td>非極性有機溶媒
(ヘプタン)
+
イソプロパノール</td><td colspan="2">H_2O
+
極性有機溶媒
(MeOH, ACN, THF)</td><td>有機溶媒
(MeOH, ACN,
アセトン,
クロロホルム)</td></tr>
<tr><td>固定相</td><td>極性官能基</td><td>極性官能基
Silica, Diol</td><td colspan="2">非極基官能基
ODS, C8, Phenyl</td><td>非極性官能基
ODS, C30</td></tr>
<tr><td>SFC
移動相</td><td>CO_2/Modifier/
水性緩衝液</td><td colspan="3">CO_2/Modifier/添加剤</td><td>CO_2/Modifier</td></tr>
<tr><td>固定相</td><td colspan="2">極性官能基</td><td>芳香環
極性基内包型</td><td>全固定相</td><td>ODS</td></tr>
</table>

充填カラム SFC は農薬分析においても利用検討されている[55]–[67]が，その用途および検討された極性範囲は限りがある．主な報告を表 5 に集約した．

表 5　SFC による土中，農作物中の農薬分析報告

著者	年	検討対象	条件
Mol, *et. al*[66]	1991	Marathion, Azinphos-methyl, Phoxim, Ethion, Dimethoate (有機リン)	RP-18 (1.3 m) CO_2/MeOH/2-propanol UV
Yarita, *et. al*[67]	1994	γ-BHC, Aldrin, Dieldrin, *o,p'*-DDT, *p,p'*-DDD (有機塩素)	ODS CO_2 UV/ECD
Berger[62]	1995	Benzsulfuron methyl, Chlorsulfuron, Chlorimuron ethyl, Sulfmeturon methyl, Metsulfuron methyl (スルホニルウレア)	C18, Silica CO_2/MeOH UV/NPD/ECD
Berger[63]	1995	Chlorpyrifos など (有機リン) Aldicarb など (カルバメート) Anilazine など (トリアジン) Linuron など (フェニルウレア) Chlorimuron ethyl など (スルホニルウレア)	C18, Silica CO_2/MeOH UV/NPD/ECD

キャピラリーSFC 同様, GC や LC では分離が不十分であるピレスロイド系農薬[59]や，GC では熱分解を起こす農薬の安定した分離，検出を目的に使用された[63]．新規農薬が登場すると，GC や HPLC による分離が検討されるのと同様に SFC による分離および検出が検討された[62]．また $SCCO_2$ を抽出溶媒として使用する SFE は, SFC と移動相を同じくするため SFC と SFE をオンラインで接続することが可能である．これに注目した研究者らは残留農薬分析における溶媒抽出, 固相精製, 減圧濃縮といった様々な工程を簡略化することを目的にオ

ンライン SFE/SFC の開発と利用を試みた[56], [62]．しかし，農薬以外のアプリケーションと同様，主たる移動相である $SCCO_2$ の溶媒和力は *n*-ヘキサンと同程度であり，水や極性溶媒にのみ溶解し，非極性有機溶媒への溶解性が低い極性農薬の溶解には不十分と考えられたため，当時の検討対象は低極性農薬に限られている．

1.5. 本研究の目的

ここまで 1.1 では農薬がどのような歴史の上にその数を増やし，どのような化合物からなる集合体かを述べ，1.2 では農薬に関わる法規制の整備によりモニタリングが必要である旨を述べた．ゆえにモニタリング方法は個別分析から一斉分析へシフトした．クロマトグラフィーと検出器の発展から以前に比べると数多い化合物を一斉に分析することが可能になったが，各クロマトグラフィーの性質により一斉に分析可能な化合物の範囲は限りがある．多成分農薬の一斉分析法が模索されているが，GC や LC といった既存の分析法による全ての農薬の一斉分析法の実現は困難であり，新しい観点からのアプローチが必要であると考えた．1.4 で述べたように，SFC は移動相溶出力の可変域が幅広く，様々な固定相を使用することが可能である．この選択性の高さを利用し，GC や LC とは異なる残留農薬分析における新たな選択肢の一つと SFC がなり得る可能性は十分にあるが，残留農薬分析に SFC の適用を検討した研究は 20 世紀末以降ほとんどなく，農作物の残留農薬分析へ実用されるに至っていない．GC では熱安定性や揮発性といった問題を解決するための誘導体化試薬の開発や使用法が検討され，LC では固定相の改良などが進み，多成分一斉分析法の開発を目指し MS との接続によって一斉分析可能化合物数を向上させ今日に至る．しかし，移動相に有機溶媒を添加する充填型カラム SFC が主流となった後，LC/MS で使用され

る MS と充填型カラム SFC の接続が検討，報告されたのは 2006 年[68]のことであり，すでに GC/MS および LC/MS が主流となる残留農薬分析法において，SFC/MS の利用が検討されることはなく，SFC による食品中の残留農薬分析法開発の研究に前進は見られなかった．

2000 年までに SFC による農薬分析法の検討で使用されたモディファイヤー組成は 0%～15%程度と低く，検討された農薬の種類は限りがあり，オクタノール／水分配係数 (log*P*) を指標とすると正の範囲の化合物のみに留まり負の範囲の極性の化合物は検討されていない．SFC の持つ移動相溶出力は *n*-ヘキサンからトルエン程度と考えられる領域を脱しておらず親水性化合物が多く含まれる農薬を検討する上で十分な溶出力ではないと考えられる．このためこれまでに示された SFC の残留農薬分析における有用性は GC に対して熱分解性農薬の分析が可能である点と，LC に対してピレスロイド系農薬など構造が類似し分離が難しいものに対する高分離能が示されているのみにとどまっている．極性溶媒の添加組成の上昇によって大きく可変する $SCCO_2$ の溶出力に着目し，幅広い極性範囲に分布する様々な農薬を一斉に分析可能となる可能性が SFC にはあると考えられるが，SFC がこれまでに利用検討された農薬の極性範囲は上述のように疎水性範囲のみにとどまり検証されてはいない．さらに，固定相として使用検討されたカラムは報告を見る限りシアノプロピル，オクタデシルシリル (ODS)，未修飾シリカゲルに留まり，2008 年に West らが報告[51]したように固定相特性を大きく生かすことのできる SFC の適用性を十分に検討されてはいないと考えられた．クロマトグラフィーにおける固定相への保持機構は，試料分子の分子構造と固定相の官能基構造によって推察されるが，$SCCO_2$ とモディファイヤーからなる移動相と固定相間の分配は固定相官能基種によって異なる上に，これまで SFC が利用検討されたアプリケーションの範囲が限られているため分

離挙動を一義的に定義するには知見が十分とは言い難く，幅広い極性化合物の一斉分析が検討された前例もないため農薬の一斉分析にどの条件が有効であるかを検討する際に指針となる分離理論が蓄積されていない．このため，SFC を用いた残留農薬分析法の開発を検討するにあたり，まずは幅広い極性の農薬を指標化合物として様々な固定相における SFC の移動相可変性ならではの分離挙動特性の検討を行う必要がある．LC 用に開発された幅広い固定相種の中から SFC において幅広い極性農薬の一斉分析に適した固定相を探索する余地は十分に残されており，さらに，既存の固定相では全ての農薬を分離することが困難であるのであれば，既存固定相における分離挙動情報を蓄積し，解析することで農薬の一斉分析に有効な固定相官能基種の開発の一助となると考えられた．SFC の大きく極性変化可能な移動相と組み合わせることで幅広い極性化合物を保持可能な固定相が発見できれば，GC でも LC でもこれまで達成されていない幅広い極性農薬の一斉分析法が実現可能であると考えた．ゆえに本研究では幅広い極性の指標化合物を様々な固定相を接続した SFC に供し，固定相毎に異なる溶出挙動を解析し，SFC による残留農薬一斉分析条件の模索を行い，SFC による残留農薬分析の可能性を検証することを本研究の目的とした．

第二章では残留農薬分析に有効な SFC のクロマトグラフィー条件を模索することを目的に，幅広い極性かつ分子量の異なる 17 種の農薬を指標化合物として用い，固定相毎に異なる溶出挙動を解析し，残留農薬一斉分析に有効な SFC の分離特性を検証することを目的とした．SFC における溶出挙動は固定相官能基の影響を顕著に現す[51]ため，固定相官能基の異なる種々のカラムをスクリーニングし，スクリーニングの結果から 17 種の化合物構造と各種固定相との相互作用を溶出挙動に基づき解析した．分離挙動から SFC の残留農薬分析における有効な分離特性を推察し，幅広い農薬の一斉分析に適した分離条件を模索した．

第三章では，第二章で指標化合物を使用し構築された SFC の分離特性を利用した農薬一斉分析法を，506 種の農薬およびその代謝物に適用し拡張性を検証し，SFC を用いた残留農薬分析法の可能性を探索した．先に検討に使用した 17 種は幅広い極性かつ分子量の化合物ではあるが，農薬全体を顧みた際，17 種の分子構造には含まれない官能基構造を持つ農薬もあるため，極性や揮発性などの様々な化学的特性以外の要因が第二章で構築した SFC を用いた残留農薬分析法の妨げになることが考えられた．そのため，より多くの農薬を SFC 分析に供し，多様性を増した化合物の特性に起因する移動相への溶解性，固定相との親和性など，どのような要因が先に構築した SFC による残留農薬一斉分析の障害となり得るのかを探索し，SFC の拡張性を検証するとともに，SFC が GC や LC とは異なる分離特性を有し， SFC によって今まで不可能だった網羅的な残留農薬分析が実現する可能性を検証することを目的とした．また，農作物サンプルとして，糖質，アミノ酸，脂肪酸，ビタミン類，色素，無機塩類といった多様な夾雑物を含むホウレン草を用い，夾雑物条件下におけるシステムの実用性を評価した．

第2章 残留農薬一斉分析における SFC の適用と分離挙動の解析

2.1. 緒言

セミミクロン粒子径の充填剤を使用した充填型カラムの登場により，LC においてカラム長を伸ばすことなく理論段数を向上させることが可能になると，迅速かつ高分離な LC に基づく残留農薬分析法が普及した．シリカゲルをベースとした基材への化学修飾技術や，修飾基の化学構造に起因する試料分子との親水性相互作用や疎水性相互作用を利用した様々な特徴ある固定相を有する充填型カラムの登場は幅広い化合物からなる農薬を分離する手法として LC 利用の拡大を後押しした．SFC は 20 世紀末までに有機リン系の中でも疎水性の比較的高い化合物，有機塩素系，カルバメート系，スルホニルウレア系，ピレスロイド系などと比較的多くのクラスの農薬の分離に応用されてきたが，検討に使用された農薬の極性や分子量などはもちろん，使用された固定相の種類も幅が狭い範囲に留まっている[62]–[64], [69], [70]．残留農薬分析において SFC と LC は熱分解性化合物が分離可能であるという GC と比較した利点は同様である．しかし，$SCCO_2$ をメインとする移動相への溶解性よりも極性有機溶媒や水への溶解性が高いと考えられた親水性農薬は SFC での分離法が検討された報告はなく，LC による分離法の発展が進み，HILIC や IP-RPLC などが使用されている．

SFC の残留農薬分析への適用研究はこれまで，いずれもシリカ，ODS，シアノプロピルといった限られた種類の固定相および $SCCO_2$ にメタノールもしくは 2-プロパノールといった極性溶媒をモディファイヤーとして 0%～15%添加した移動相を利用した範囲に留まる．超臨界流体を移動相とする SFC の範囲を脱していないため，疎水性農薬にのみ検討が狭まっているとも言える．残留農薬分析以外のフィールドにおいて様々な固定相カラムが使用され，そのアプリ

ケーションに適した固定相および移動相が用いられていることから，SFC は LC や GC に比べ，固定相の選択性に起因しシステムの選択性が高いといえる[51]．また，$SCCO_2$ に添加する極性溶媒の組成を上昇することで示された移動相の極性可変領域が広いという SFC のポテンシャルを利用し，SFC を用いることで未だ達成されていない化学的特性の異なる幅広い農薬を一斉に分析可能な分析法が実現する可能性は十分に高いと考えられたため，本章では SFC の幅広い農薬の一斉分析に有効な固定相官能基種および移動相組成といったクロマトグラフィー条件の探索を行うとともに分離挙動解析などの知見の収集を行い，残留農薬分析に有効な SFC における分離特性を検討することを目指した．

本章では初めに幅広い極性の農薬標準品を指標化合物として用いることにした．log*P* を指標にクラスの異なる化学構造を有する農薬標準品 17 種を指標化合物として選択し用いた．多種多様な化学構造と化学的特性，物理的特性を持つ農薬化合物は，生理活性を有する活性部位の化学構造上いくつかのグループに分類される．活性部位の中にはリン酸やアミンを構造中に有するものもあるため酸性や塩基性を呈する化合物が含まれバリエーションに富む．活性部位に様々な官能基が修飾され合成農薬が誕生したため，疎水性の異なる官能基が修飾された場合はその疎水性の差によってクロマトグラフィーにおける溶出挙動が変化すると想像することは容易い．グループ内での溶出挙動の差を検討する以前にグループ間での溶出挙動の差を検討するため活性部位ごとに分類されるクラスの異なる農薬を用いた．表 6 には本章で使用した指標化合物の名称，化学構造，分類，化学組成，分子量，log*P* 値を記載した．これら 17 の化合物は分子量 110.0～1008.3，log*P* –4.6～7.05 の範囲の化合物群である．前述のジクワットジブロミドは本指標化合物中で最も重要な農薬である．これまで HILIC[23]やイオンペア試薬[29]を用いた LC でのみ安定的に分析される塩基性

農薬であり，GC や逆相 LC によるインタクト化合物の分析は難しい．当然ながらこれまで SFC を用いた分析は報告がない．有機リン農薬としてはホセチルとメタミドホスを選択し使用した．これらは炭素-リン結合を有する同じ有機リン系の農薬に分類されるが，炭素-リン結合の間に酸素原子または硫黄原子を介する違い，および，ホセチルはリン酸エステルにヒドロキシル基が 1 つ，水素原子が一つ結合しているのに対し，メタミドホスはメチルエーテル基およびアミノ基が結合しているため酸性度が異なる．また，ダミノジッドもカルボキシル基およびアミド基を有する高極性の農薬であり塩基性，酸性どちらも呈するため LC においても分析条件は限られる．マレイン酸ヒドラジドもピリダジン系の塩基性化合物である．加えて，エマメクチン安息香酸塩 (B1a) はアバーメクチン系の抗生物質であり，分子量 887 のエマメクチンと安息香酸からなる塩で，分子構造が大きいため LC による分析のみ実施されている．合成ピレスロイドであるシペルメトリン，トラロメトリン，エトフェンプロックス，カルバメート類であるメソミルを含む.

また，本章では三連四重極型タンデム質量分析 (QqQ MS) を検出器として採用した．QqQ MS は，化合物イオンとそこから生じる開裂イオンの質量電荷比 (*m/z*) の組み合わせを利用し，目的化合物由来のイオンを高選択に測定する MS である．このモニタリング法を多重反応モニタリング (Multiple Reaction Monitoring, MRM) と言い，選択イオンモニタリング (Selected ion monitoring, SIM) に比べ高選択，高感度のターゲット分析が可能である．本章で使用する指標化合物は 17 種と少なく，分離挙動を観察するために用いた.

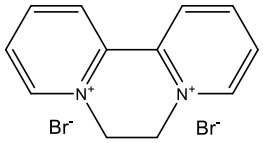
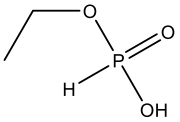
2.2. 実験方法

2.2.1. 試薬

SFC の移動相として二酸化炭素 (99.9%; ネリキガス, 大阪) を，モディファイヤー溶液としてメタノール (HPLC grade; キシダ化学, 大阪) を用いた．また，ギ酸アンモニウム (99.9%; Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI, USA) をモディファイヤー溶液に 0.1% (w/v) になるように添加した.

農薬標準品は—ジクワットジブロミド (Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI, USA), エマメクチン安息香酸塩 (B1a; 林純薬工業株式会社, 大阪), アセキノシル (関東化学株式会社, 東京), 他 (和光純薬工業株式会社, 大阪) —を用いた (表 6) ．これらは適宜溶解度に応じて残留農薬・PCB 試験用メタノール, アセトン, アセトニトリル (和光純薬工業株式会社)，LC-MS Fluka 蒸留水 (Sigma-Aldrich) を用い 1000　mg/L の標準希釈液を作製し–30°C で保存した．これをストック溶液とした．本章ではストック溶液からメタノールで 1 mg/L (1 ppm) に希釈し用いた.

表 6　指標 17 化合物の詳細

No.	Compound name Chemical structure	Family	Chemical formula	Mw.	log*P*
1	Diquat dibromide 	Bipyridinium	$C_{12}H_{12}Br_2N_2$ ($C_{12}H_{12}N_2$)	344.1 184.2	–4.6
2	Fosetyl 	Organophosphorus	$C_2H_7O_3P$	110.0	–2.7

3	Maleic hydrazide	Pyridazine	$C_4H_4N_2O_2$	112.1	–1.96
4	Daminozide	Hydrazide	$C_6H_{12}N_2O_3$	160.2	–1.5
5	Methamidophos	Organophosphorus	$C_2H_8NO_2PS$	141.1	–0.8
6	Methomyl	Carbamate	$C_5H_{10}N_2O_2S$	162.2	0.09
7	Acetamiprid	Neonicotinoid	$C_{10}H_{11}ClN_4$	222.7	0.8
8	Carbendazim	Benzimidazole	$C_9H_9N_3O_2$	191.2	1.51
9	Dimethirimol	Pyrimidine	$C_{11}H_{19}N_3O$	209.3	1.9

10	Thifluzamide	Thiazolecarboxamide	$C_{13}H_6Br_2F_6N_2O_2S$	528.1	3.56
11	Tralomethrin	Pyrethroid	$C_{22}H_{19}Br_4NO_3$	665.0	5.05
12	Emamectin benzoate (B1a)	Avermectin	$C_{49}H_{77}NO_{13}$ + $C_7H_5O_2$	887.6 (1008.3)	5.76
13	Chlorfluazuron	Benzoylurea	$C_{20}H_9Cl_3F_5N_3O_3$	540.7	5.8
14	Acequinocyl	Unclassified	$C_{24}H_{32}O_4$	384.5	6.2

15	Pyridaben	Unclassified	$C_{19}H_{25}ClN_2OS$	364.9	6.37
16	Cypermethrin	Pyrethroid	$C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$	416.3	6.6
17	Etofenprox	Pyrethroid	$C_{25}H_{28}O_3$	376.5	7.05

名前，組成式，log*P* 値は引用文献[8]を参照した．

2.2.2. 分析装置

SFC/MS/MS 分析は Analytical SFC Method Station (Waters, Milford, MA, USA) と Xevo TQ MS (Waters) を用いて行った．SFC システムには，送液ポンプ，カラムオーブン，オートサンプラー，冷却装置，背圧制御装置が含まれる．Xevo TQ MS のイオンソースにはエレクトロスプレーイオン化 (Electrospray ionization, ESI) ソースを採用した．詳細な分析条件を下記表 7 および表 8 に示す．また，表 9 には MRM パラメーターを記載した．

表 8 Analytical SFC Method Station 装置条件

移動相 A	$SCCO_2$
移動相 B	0.1% ギ酸アンモニウム添加 MeOH (w/v)
注入量	5 μL
流速	3 mL/min
カラムオーブン温度	35 °C
背圧	10 MPa
制御ソフトウェア	SuperCrom (Waters)

表 7 Xevo TQ MS 装置条件

キャピラリー電圧	3000 V
イオンソース温度	150 °C
脱溶媒温度	600 °C
コーンガス流速	60 L/h
脱溶媒ガス流速	800 L/h
コリジョンガス流速	0.15 mL/min
Dwell time	50 ms
制御ソフトウェア	MassLynx 4.1 (Waters)

表 9　検討対象農薬標準品 17 種の MRM パラメーター

No.	Pesticide	Selected Ion	Precursor Ion (*m/z*)	Product Ion (*m/z*)	CV (V)	CE (eV)
1	Diquat dibromide	$[M – H]^+$	183.0	157.0	31	20
2	Fosetyl	$[M + H]^+$	110.6	82.5	25	8
3	Maleic hydrazide	$[M + H]^+$	112.8	66.6	31	17
4	Daminozide	$[M + H]^+$	160.8	143.0	17	11
5	Methamidophos	$[M + H]^+$	141.7	93.7	22	13
6	Methomyl	$[M + H]^+$	162.8	87.7	10	8
7	Acetamiprid	$[M + H]^+$	222.8	125.7	26	20
8	Carbendazim	$[M + H]^+$	191.7	159.8	26	17
9	Dimethirimol	$[M + H]^+$	209.6	70.7	38	29
10	Thifluzamide	$[M + H]^+$	528.4	488.4	41	27
11	Tralomethrin	$[M + Na]^+$	682.5	440.5	20	17
12	Emamectin (B1a)	$[M + H]^+$	886.0	157.8	44	33
13	Chlorfluazuron	$[M + H]^+$	539.7	382.4	32	19
14	Acequinocyl	$[M – C_2H_5 + H]^+$	356.9	328.7	26	17
15	Pyridaben	$[M + H]^+$	364.8	146.9	20	25
16	Cypermethrin	$[M + H]^+$	416.0	190.9	24	11
17	Etofenprox	$[M + NH_4]^+$	393.9	176.9	17	15

CV: cone voltage, CE: collision energy

2.2.3. 使用したカラム

株式会社ワイエムシィ (京都)		
未修飾シリカゲル	YMC-pack SIL	250 × 4.6 mm i.d., particle size: 3, 5, and 10 µm
株式会社ナカライテスク (京都)		
シアノプロピル	COSMOSIL 5CN-MS packed columns	250 × 4.6 mm i.d., particle size: 5 µm エンドキャッピングあり
株式会社ジーエルサイエンス (東京)		
フェニル基	Inertsil Phe	250 × 4.6 mm i.d., particle size: 5 µm エンドキャッピングあり
オクチル基	Inertsil C8	250 × 4.6 mm i.d., particle size: 5 µm エンドキャッピングあり
オクタデシル基	Inertsil ODS-4	250 × 4.6 mm i.d., particle size: 5 µm エンドキャッピングあり
オクタデシル基	Inertsil ODS-SP	250 × 4.6 mm i.d., particle size: 5 µm エンドキャッピングあり
オクタデシル基 ポリメリック	Inertsil ODS-P	250 × 4.6 mm i.d., particle size: 5 µm エンドキャッピングなし
オクタデシル基 極性基内包	Inertsil ODS-EP	250 × 4.6 mm i.d., particle size: 5 µm エンドキャッピングなし

2.3. 結果および考察

2.3.1. SFC によるジクワットジブロミド および シペルメトリンの分離条件の検討

まずビピリジニウム系農薬であり塩基性のジクワットジブロミドをシリカカラムに供した．この結果，シリカカラムである YMC-pack SIL を用いた際，モディファイヤー組成 30%の条件においてジクワット (1 mg/L に溶解，溶解により臭素塩が解離するため以降はジクワットと記載) はピーク幅 2 分を超えたブロードなピーク形状を示した．移動相の溶媒和力はアセトニトリルと THF の間程度に高い[45], [54]がジクワットは非極性の有機溶媒にはほとんど溶解性が無い．にもかかわらずジクワットが溶出したことは，移動相中のメタノールへの親和性によるものと推察された．モディファイヤーと呼ばれる移動相に添加する有機溶媒により CO_2 の臨界点が変動するため，35 °C，10 Mpa．モディファイヤー組成 30%の本条件では CO_2 は亜臨界流体の状態であると考えられ[71]，亜臨界の CO_2 とメタノールから成る移動相では，極性化合物はメタノールに溶解していると考察された．ジクワットも水には劣るがアルコールへの溶解性はあるため移動相のメタノールに溶解し溶出したと考えられ，固定相極性 ＞ 移動相極性である NP-LC に近い状態と言える．ピークがブロードになったことは，ジクワットは塩基性のためシラノール基との水素結合性相互作用が強く働いたためと考えられた．シリカカラムの固定相のシラノール基とジクワットのピリジニウム環の 4 級アミンが強く相互作用し，移動相にも親和性があるため分配が起り，移動速度が遅くなったことに起因すると考えた．また，シラノール基は水素結合性および O 原子の非共有電子対による双極子相互作用のみを呈するため疎水性農薬との相互作用が弱く多成分の一斉分析に使用することは難しい．このため，幅広い極性の農薬の分離にシリカカラムを使用することは困難と判

断し，シリカゲルを基材とし各種官能基を化学修飾した 2.2.3. に記載のカラムを検討した.

次に，シアノプロピル基をシリカゲルに化学修飾した COSMOSIL 5CN-MS packed columns を試用した．シアノプロピルカラムは SFC において頻用されるカラムであり，これまでにも様々な用途[44]に使用されている．プロピル基の疎水性相互作用およびシアノ基の求電子性による双極子相互作用，C≡N の π 結合が試料分子の π 結合を認識する π-π 相互作用により疎水性が異なる化合物群，平面構造の異なる化合物群の分離に有効であるとされる．このため幅広い極性の農薬分析にも有効と考えられた．YMC-pack SIL と同様の条件でジクワット溶液を注入した．この結果，ジクワットは溶出時間約 5 分にピーク幅 10 秒程で溶出した．COSMOSIL 5CN-MS はシアノプロピル基を化学修飾した後に残留しているシラノール基をトリメチルシリル等によって化学修飾し，残留シラノールの影響を低減するエンドキャッピング処理がなされている．このため，水素結合による相互作用が作動したとは考えられず，ジクワットの環構造を形成する π 電子がシアノプロピル基先端のシアノ基と双極子性相互作用を呈したと同時に，π-π 相互作用によって保持されたと考えられた．高極性農薬であるジクワットが保持・溶出し分析可能であったため，疎水性の高い農薬の溶出挙動を検討するためにシペルメトリンを用いた．シペルメトリンはジクワットに比べて溶出が早く，溶出時間約 30 秒の位置に異性体由来の 2 本のピークで溶出し，ピーク幅も 10 秒以下とシャープなピーク形状を呈した (Data not shown).

2.3.2. 指標 17 化合物を用いた SFC による分離挙動の解析

シアノプロピルカラムにおける SFC 分離挙動解析

2.3.1.の結果を受け，COSMOSIL 5CN-MS に 17 種の指標化合物全てを供した．モディファイヤー組成 30%のアイソクラティック条件において，ジクワットとシペルメトリンの分離は可能である．しかし，極性の異なる多くの化合物を一斉に分離することを目指した場合，この保持時間の差は 2 化合物の極性の差を省み十分に広いとは言い難い．より極性の近しい化合物が近接して，あるいは共溶出することが考えられた．他の化合物が同様の溶出時間に溶出するとイオン化抑制が発生し検出感度が下がる．このためモディファイヤー組成を初期条件 10%から毎分 1%ずつ 30%まで上昇させる計 20 分間の移動相条件に変更した．この結果，17 種の指標化合物全てがピーク幅を 30 秒以上に広げることなく溶出した．log*P* 値の高いエトフェンプロックス，シペルメトリン，アセキノシル，カルベンダジム，ジメチリモールの保持が特に弱く，ジクワット，エマメクチン，アセタミプリド以外の化合物も 3 分未満に溶出し保持時間の差は小さかった．このためモディファイヤー初期条件を再度 5%にまで下げた．また，毎分 1%ずつ 10%から 30%まで上昇させるグラジエント条件を採用したことでジクワット，エマメクチン，アセタミプリドが他の 14 の化合物と大きく離れた溶出時間に溶出した．これら 3 化合物は移動相と固定相の親和性の差が大きいためこのような挙動を示したと考えられたため，グラジエントカーブの傾きを変更した．変更後の移動相組成のタイムプログラムを表 10 に示す．

表 10　移動相組成のタイムプログラム

min	移動相 A (%)	移動相 B (%)
0	95	5
5	90	10
7	60	40
17	60	40
18	95	5
20	95	5

この結果，17 化合物全てが 11 分以内に溶出した (図 4)．しかし，うち 14 化合物が 5 分未満に溶出し，これらの化合物のメタノール組成が低い移動相への親和性がジクワット，エマメクチン，アセタミプリドに比べ高いことが示唆された．シアノプロピル基との相互作用が強いものは順にジクワット，エマメクチン，アセタミプリドであり，ダミノジッド，トラロメトリン，ホセチルは比較的固定相に保持されたが前者 3 化合物に比べるとメタノール組成 10%以下の移動相条件で溶出していることから固定相への親和性は弱く，塩基性化合物が酸性化合物よりも強くシアノカラムに保持されることが示唆された．エトフェンプロックス，カルベンダジム，ジメチリモール，シペルメトリン，アセキノシルは保持が最も弱かった．ダミノジッドは他の化合物に比べピーク幅が広かった．シアノプロピル基先端のシアノ基は C≡N に示されるように 6 つの結合電子による炭素-窒素共有結合であり，1 つの σ 結合と 2 つの π 結合からなり π-π 相互作用により芳香環など π 結合を有する化合物を認識する．またシアノ基は C≡N 間で N 原子側に電子が偏り分極することで電気的双極子を生じ双極子相互作用により試料分子を分離する．ダミノジッドのカルボキシル基およびアミド基の O 原子の非共有電子対がシアノ基と双極子相互作用による誘引性を呈し，分子と固定相が他の化合物に比べ吸着が強く分配が速やかに起こらなかったことがピークブロードの原因と考えられた．移動相は $SCCO_2$ とメタノールによる組成のため，移動相の極性は低極性から高極性へと推移する．固定相の極性はシアノ基を持つため高く，移動相の極性は固定相の極性よりも低くなり，NP-LC と類似した溶出挙動を呈したと考えられた．ピレスロイドであるトラロメトリン，シペルメトリン，エトフェンプロックスのみに着目すると，芳香環とエーテル基および炭素骨格のみからなるエトフェンプロックスは，シクロプロパンカルボン酸エステル骨格を持つ他 2 つと比較すると保持が弱い．トリブロモメチル基を有す

るトラロメトリン，ジクロロメチレン基を有するシペルメトリンの保持が強い理由は，シアノ基とトリブロモメチル基，ジクロロメチレン基はそれぞれ求電子性を呈するためシアノ基のπ結合を形成するπ電子を認識したものと考えられ，この溶出挙動の違いはハロゲン原子の多さによるもの，および移動相への親和性の差と考えられた．

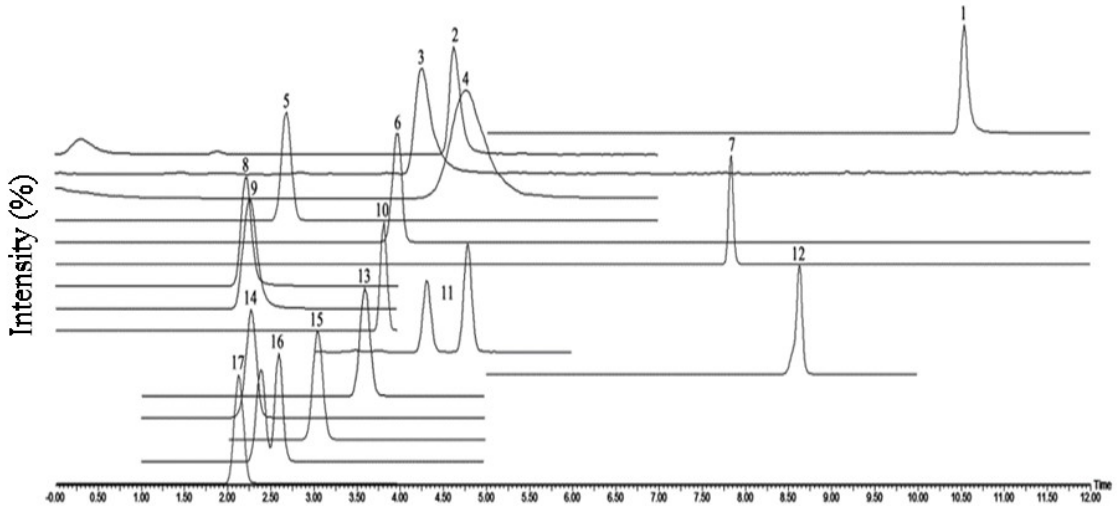


図 4　17 種農薬のクロマトグラム，COSMOSIL 5CN-MS packed columns (250 × 4.6 mm i.d., particle size: 5 µm). 横軸は保持時間 (分)，各ピークに記載の番号は表 6 に準ずる．(発表論文 1 より許可を得て転載)

農作物には，多種多様な成分が混在し，色素や脂質といった非極性成分も多く含まれる．これらの成分は残留農薬分析の過程では抽出法や精製法によっては試料中の内在量を抑えることが可能だが未精製試料の場合，試料中に含まれるこれらの非極性成分がシアノプロピル基との相互作用が弱い農薬化合物と同様の溶出挙動を示すことが予想された．溶出挙動が同じであるということは共溶出することになり，共溶出は先立って述べたように検出の妨げとなる．移動相の組成をより溶媒和力を低減させる組成に変更することも検討したが，その場合，双極子相互作用で保持される酸性農薬の移動速度が低下し，他の相互作用を呈さない農薬に比べピークがさらにブロードになることが予想された．この

ため，より疎水性相互作用の強い固定相の使用を試みた．

オクタデシルシリルカラムにおける SFC 分離挙動解析

オクタデシル基をシリカゲルに化学修飾したオクタデシルシリル (ODS) を固定相として試用した．ODS-4 はシリカゲルへの修飾様式，化学修飾後のシリカゲル表面処理などが異なる．本章ではシリカゲルに ODS 基を化学修飾後，残存するシラノール基をトリメチルシランによりキャッピングし，シラノール活性を抑制した Inertsil ODS-4 を接続し，表 10 の移動相組成を使用した SFC 分析に 17 化合物標準品の混合溶液を供したところ，図 5 に示すクロマトグラムが得られた．最も固定相との相互作用が弱い化合物はメタミドホスであり，最も相互作用が強い化合物はジクワットとエマメクチンであった．ジクワットを除く親水性の高い化合物から溶出しており，モディファイヤー組成がプログラム上 6%から 7%の移動相条件で log *P* 3.56 までの 9 化合物が溶出した．これは固定相への相互作用が弱く，移動相への親和性が高いことに起因すると考えられるが，極性の高いホセチルやマレイン酸ヒドラジドなども溶出していた．これらの酸性・塩基性化合物が 6%から 7%のメタノール組成においても移動相への親和性が固定相への親和性を上回ることが示されたことから，このモディファイヤー条件ではすでに CO_2 は亜臨界状態にあると考えられる．7%から 10%に至るまでの間にはエマメクチン以外の log *P* 5.5 から 7.05 までの 6 化合物が溶出した．これらは ODS 基と相互作用したことで分離されたと考えられた．5CN-MS 同様ピレスロイド系に着目すると 5CN-MS ではエトフェンプロックス，シペルメトリン，トラロメトリンの順に溶出していたものが，シペルメトリン，エトフェンプロックス，トラロメトリンの順に溶出順が変化した．移動相の条件は同一のため移動相への親和性はいずれの分析も同一である．このためこの溶出順の変化は

試料分子の固定相への親和性の差を反映したものと考えられるが，シペルメトリンの溶出時間はほとんど変化がないためシペルメトリンはODS基およびシアノプロピル基への親和性は同様であると考えられる．ジクロロメチレン基がシアノ基との相互作用に寄与したと考えられ，同等の親和力がビフェニルエーテルおよびシクロプロパンジメチルと ODS 基との間にも寄与したと考えられた．エトフェンプロックスはエーテル構造を 3 つ持つがそれ以外はアルキル基と芳香環のみからなるためシペルメトリンに比べると極性が低く ODS との親和性が高い．この固定相の保持力の違いが溶出順の逆転に現れた．トラロメトリンはいずれの分析でも溶出時間はほとんど変わらないため，シペルメトリンと同様，シアノプロピル基と ODS 基の保持力が拮抗しているものと考えられる．しかし，シクロプロパンに起因する立体異性体の分離を省みた際，シアノプロピル基に比べ ODS 基は構造認識が弱いことが示唆された．

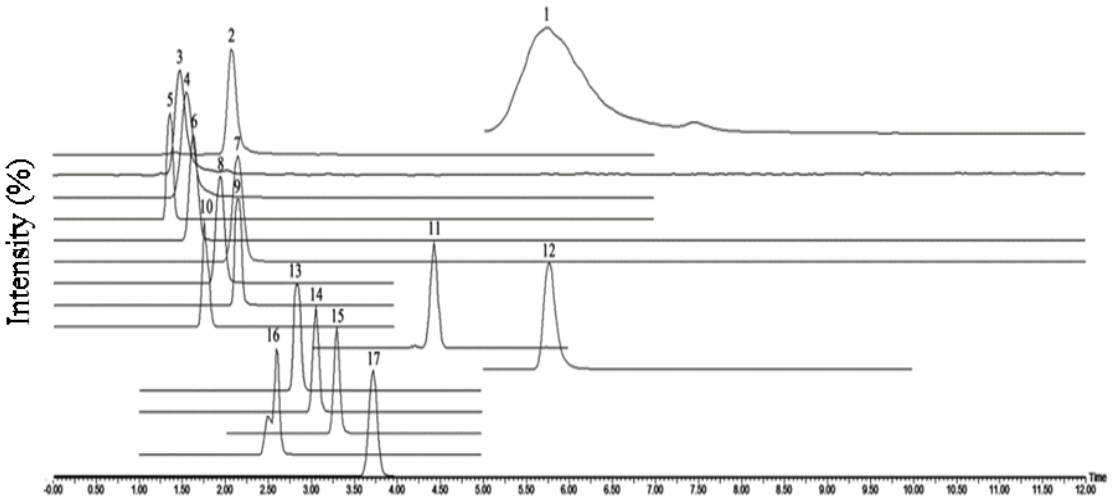


図 5　17 種農薬のクロマトグラム，Inertsil ODS-4 (250 × 4.6 mm i.d., particle size: 5 µm)．横軸は保持時間 (分)，各ピークに記載の番号は表 6 に準ずる．(発表論文 1 より許可を得て転載)

ジクワットはモディファイヤー組成 30%を超えたあたりで溶出したが，ピ

ーク形状はブロードとなった．ジクワットの固定相への吸着は，疎水性官能基である ODS との相互作用によって引き起こされたとは考え難い．ODS-4 は残存シラノールに対してトリメチルシランなどの試薬によってシラノール基を不活化するエンドキャッピング処理を施しているが，オクタデシルシランをシリカゲル表面に化学修飾する際の結合率が 100%ではないのと同様，キャッピング試薬による修飾率も 100%ではない．このため ODS 基を固定相に用いた場合は極性官能基であるシラノールが残存する．2.3.1.の結果および考察にも述べたように，ピークがブロードになった理由はジクワットが塩基性化合物であるためシリカゲル固定相表面に残存するシラノール基と水素結合が強く作用したためと考えられた．ジクワットは塩基性化合物であるがゆえに水との親和性が強い．通常 RP-LC で分析が難しいとされるのは固定相よりも移動相である水や極性溶媒への親和性が高く固定相に保持されないことに起因する．しかし，SFC ではメイン移動相は CO_2 のためジクワットの移動相への親和性は低い．固定相の ODS への親和性も低いためジクワットが相互作用できる官能基は基材であるシリカゲル表面に残存するシラノールのみとなる．同様の移動相条件で ODS-4 (炭素含有率 11%) に比べ炭素含有量の低い ODS-SP (炭素含有率 8.5%) を使用した際，ジクワットは ODS-4 以上にピーク幅の広いブロードなピークを呈した．ODS-4 と ODS-SP は基材に使用されるシリカゲルは表面積，細孔容積，細孔径すべて同一であり，ODS 基の表面積に対する密度が異なる．これが炭素含有率の違いである．いずれもエンドキャッピングありのカラムだが，表面積あたりに残存するシラノール基の残存量は炭素含有率に反し ODS-SP のほうが多いと考えられる．本条件では移動相に $SCCO_2$ とメタノールをモディファイヤーとして用いる．モディファイヤー組成を大きく変更する 5 分以降に溶出が起こっていることから推察されるジクワットの保持機構は以下のとおりである．

1. モディファイヤー組成が低い時は $SCCO_2$ をメインとする移動相への親和性がなくカラムヘッドに留まる.
2. モディファイヤー組成を上昇させることで移動相の CO_2 が超臨界流体から亜臨界流体へ状態遷移[71]すると，移動相中のメタノールに溶解しカラムヘッドからカラム内に移動する.
3. シラノール周辺に凝集するメタノール分子[72], [73]とともにジクワットはシラノール基に吸着する.
4. 移動相に添加するモディファイヤー組成を上昇させることで移動相中のギ酸アンモニウム量が増加し，アンモニウムイオンが増加する.
5. ジクワットの 4 級アミンとアンモニウムイオンがシラノールに対してのイオン性の相互作用を競合しジクワットのシラノールからの解離が起こる[74]–[76]

と考えられ，シラノールへの吸着を速やかに解離させるだけのアンモニウムイオンが固定相のシラノールに対して十分でなかったことがジクワットのピークブロードの理由として考えられた．ギ酸アンモニウムを添加していないメタノールのみをモディファイヤーとして用いた際，ジクワットはギ酸アンモニウムを添加した場合に比べさらに吸着が強くなり，同じ分析時間では溶出してこなかったため，ギ酸アンモニウムがシラノールからの塩基性化合物の解離に大きく関与していると強く示唆された.

ODS-4 のこの結果は，5CN-MS の結果に比べ疎水性化合物の分離に効果的に働いたことを示したが，酸性農薬や比較的極性の高い農薬の保持および分離には固定相極性が低く保持が十分ではないことも示された．移動相に親和性があり, ODS 基との親和性が低い酸性農薬や比較的極性の高い農薬の溶出挙動は, 5CN-MS を用いた際の疎水性農薬と同様，農作物中に含まれる有機酸や糖，アミ

ノ酸などといった水溶性夾雑物が検出の妨害となることを示唆した．このため，疎水性相互作用のみではなく親水性相互作用も同時に作用する固定相が，幅広い極性の農薬の分離に有効ではないかと考察した．

極性基内包型逆相カラムにおける SFC 分離挙動解析

シリカゲル表面のシラノール基に極性官能基を化学修飾し，その極性官能基に ODS 基を化学修飾することで製造される極性基内包型逆相の固定相は，ODS 基の疎水性相互作用を生かし，挿入される極性基の構造によって極性化合物の保持に有効な非共有電子対に由来する双極子性相互作用を呈し，通常の逆相固定相では保持の弱い極性化合物の分離を目的に設計された[77]–[79]．このため，SFC においても幅広い極性化合物の分析に有効かつピレスロイド系異性体の分離にも有効ではないかと考えられた．この特徴に着目し，Inertsil ODS-EP (250 ×4.6mm i.d., particle size: 5 µm) を用いることにした．

表 10 に示した移動相組成条件を用いた際，ジメチリモール，メタミドホス，メソミルが 2 分未満に共溶出した．固定相への親和性が低く，$SCOO_2$ を主体とした移動相への親和性が高かったためと考えられた．このためモディファイヤー組成の初期条件を 2 分間維持し，以降は表 10 に記載のグラジエントカーブと同様に全て 2 分ずつ後方に時間をずらしたグラジエントを用いた．モディファイヤー組成 40%を維持する時間を，7 分から 17 分だったものを 9 分から 17 分に変更した．17 分以降，速やかに初期組成に下降させる条件は同様である．この結果のクロマトグラムを図 6 に示す．モディファイヤーの初期条件を維持したことで，ジメチリモール，メタミドホス，メソミルの移動相への親和性が低下したためか，カラム内における移動速度が下がり，ピークは後ろへ後退した．移動相への親和性が低下し，移動度が低下したためと考えられる．全体のクロマト

グラムを見ると，5CN-MS とも，ODS-4 とも異なる溶出挙動が見られた．ジクワットはモディファイヤー組成が 40%となった 9 分以降，9.7 分に溶出し，固定相への吸着を示すピークブロードは見られなかった．ダミノジッドはピーク幅 35 秒と他に比べてピーク幅が幅広くなった．図 6 のクロマトグラムは 5CN-MS とも ODS-4 とも異なる溶出挙動を示した．

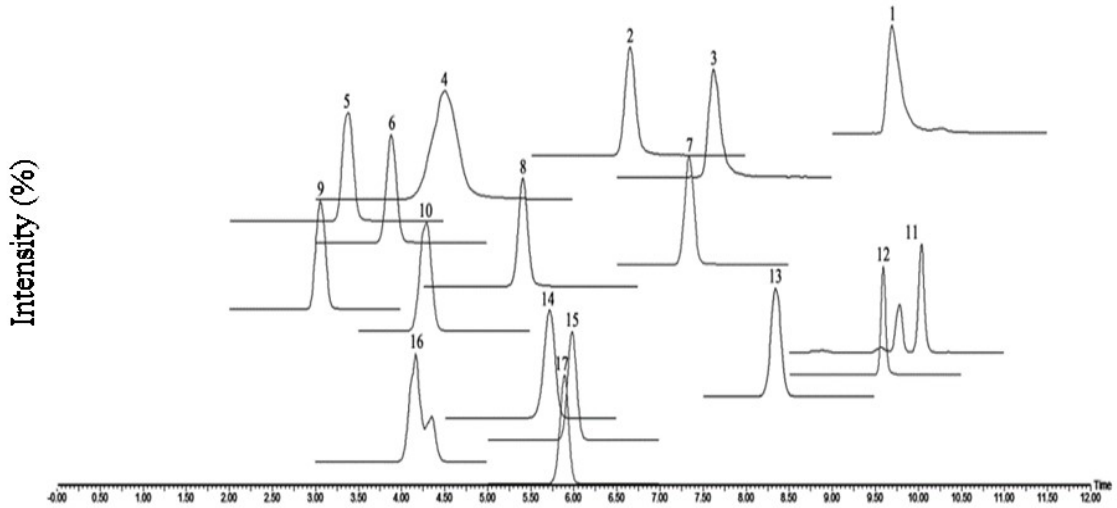


図 6　カラム別 17 種農薬のクロマトグラム，Inertsil ODS-EP (250 × 4.6 mm i.d., particle size: 5 µm). 横軸は保持時間 (分)，各ピークに記載の番号は表 6 に準ずる．(発表論文 1 より許可を得て転載)

通常，極性基内包型逆相カラムを RP-LC に用いることで，極性化合物の固定相への親和性を向上させることはできるが，RP-LC において一般的に使用される移動相は高極性である水からアセトニトリル，メタノールなどの溶媒を用いて移動相極性を低くするため，水との親和性が高い高極性化合物などは固定相の極性基よりも移動相への親和性が高い．このため，極性基内包型逆相カラムを用いても分離が困難である．しかし，図 6 に示すように，SFC で極性基内包型逆相カラムを用いると，高極性化合物の保持が起こる．図 5 に比べジクワット，ホセチル，マレイン酸ヒドラジド，ダミノジッドが保持されるのは，修飾された極性基および ODS-4 とは異なりエンドキャッピング処理されていない

シラノール基が残留していることにより固定相への親和性が向上したと考えられる．シラノール基の露呈する固定相表面にモディファイヤーとして添加したメタノール分子が吸着することで固定相表面の極性が上昇する[73]．このため，ODS-4 に比べて残存するシラノール基量が多い ODS-EP の固定相表面の極性は ODS-4 以上に高くなる．移動相に添加するモディファイヤー組成を向上することで移動相への親和性が向上し溶出した結果と言える．全ての化合物が 2 分以上の保持時間で溶出しており，ODS-EP を用いることで幅広い極性の保持，および溶出が可能であることが示された．

17 種の指標化合物の溶出挙動がどのように変化したかをもとに，ODS-EP における相互作用がそれぞれの化合物にどのように作用したかを考察することにした．

ジメチリモールの溶出が最も早かったことは，ODS 基との疎水性相互作用，シラノール基における双極子相互作用がいずれもどの化合物よりも弱かったためと考えられる．ODS-4 ではアセタミプリドと同程度に保持されたが，親水性の高い化合物に比べ遅れて溶出したためこれは疎水性相互作用によるものと考えられる．しかし，アセタミプリドは ODS-EP では 7.3 分に溶出し，ジメチリモールの溶出時間 3.0 分に比べると遅い．アセタミプリドはシアノ基，C=N 二重結合，クロロ基が 6 位に結合したピリジン環構造を有する．このため分子全体の分極率が高く，シラノール基，埋め込まれた極性基との双極子相互作用により誘引され強く保持されたと考えられた．メタノール組成が上昇したことでアンモニウムイオンがピリジン環と競合[75]しピリジン環が固定相から解離し，移動相中のメタノール組成が上昇したことで移動相への親和性も上がったことから溶出したと考えられる．log*P* ではアセタミプリドとジメチリモールの間に位置するカルベンダジムはアセタミプリドとジメチリモールの間，5.4 分に溶出した．

ジメチリモールとカルベンダジムの O 原子を起因とする水素結合性相互作用の差と考えられる．つまり，これら 3 種の比較から予想される SFC において ODS-EP カラムの固定相との相互作用は疎水性相互作用以上に水素結合性相互作用を含む双極子相互作用の働きが大きく関与していると推察される．これはエンドキャッピングを施した ODS-4 では強く表れない相互作用であり，5CN-MS ではカルベンダジムとジメチリモールの分極の違いは認識されていない．極性基を内包し，シラノールを残した逆相カラムであるがゆえの挙動と言える．

log*P* が 5 を超える疎水性化合物は ODS-4 では疎水性の違いが保持に大きく関与した．クロルフルアズロン，アセキノシル，ピリダベンの溶出挙動を検討すると，ODS-4 を使用した際と ODS-EP を使用した際ではクロルフルアズロンの挙動が大きく異なっていることがわかる．ODS-4 ではこれら 3 種の保持に関わる固定相官能基は ODS 基しかないが，ODS-EP には ODS 基，シラノール基，極性基の 3 つが関与し，疎水性相互作用，水素結合を含む双極子相互作用が関与することは前段落で述べた．クロルフルアズロンは 2 つのアミド基およびピリジン環を持つため，塩基性化合物である．このため疎水性相互作用が大きく保持に関与したアセキノシル，疎水性相互作用およびピリジン環とシラノール基間で水素結合が作用したピリダベンに比べ水素結合およびイオン性相互作用が作用し，誘引が強かったと考えられ，この溶出挙動も極性基内包型逆相カラムを用いたがゆえの挙動である．

水素結合性相互作用をはじめとした双極子性相互作用が強く表れたことは，ODS-EP がシラノールをエンドキャッピングせずに残していることに起因すると考えられる．ODS-4 に比べ ODS-EP は炭素含有率が 9%と低い．基材のシリカゲルは同一であり，表面積も同じであるため ODS-EP は ODS-4 以上にシラノール基の相互作用が働きやすい環境といえる．

ピレスロイド系の 3 種，シペルメトリン，トラロメトリン，エトフェンプロックスを比較した．ODS-EP ではこれら 3 種の溶出順は ODS-4 と変わらなかった．ODS-4 における溶出時間が ODS 基への親和性の高さとすると，溶出順が変わらなかったことは ODS と移動相間におけるこれら 3 種の親和性は ODS-EP においても変わらず，残存シラノール基および極性基が内包されたことによる固定相極性の増加の影響を大きく受けたものがより保持が強くなったと考えられる．しかし，ジクロロメチレン基およびトリブロモメチル基を有するシペルメトリンとトラロメトリンに対してエトフェンプロックスがシペルメトリンの後に溶出したため，シペルメトリンの親和性は固定相以上に移動相へ偏っていたと考えられる．シペルメトリンとトラロメトリンの溶出挙動の差はジクロロメチレンとトリブロモメチルの官能基による非共有電子対への吸着性の差と考えられる．また，立体構造の認識性も向上していることから，固定相の非共有電子対が化学構造における電子配置を認識しているものと考えられる[80].

親水性の高い化合物についてはホセチルとメタミドホスの保持時間には 3 つのカラムで大きな差が見られた．二者の固定相への親和性の差は大きいものから ODS-EP > 5CN-MS > ODS-4 であった．いずれもメタミドホスが先に溶出していることから，メタミドホスは移動相である CO_2 への親和性がホセチルよりも高いことが示唆される．図 5 に示される ODS において生まれた溶出挙動の違いは，固定相官能基との相互作用の差に起因するのではなく，約 1 分の溶出時間の間に生じる移動相極性の差によるホセチルの移動相への親和性向上によるものと考えられる．ホセチルとメタミドホスの分子構造を比較すると，リン酸エステルとヒドロキシル基を有するホセチルの分極率が高い．このことが 5CN-MS および ODS-EP において開いた二者間の保持力の差であると考えられた．ホセチルは ODS-4 では固定相への親和性が移動相への親和性に劣り早い段階で溶出

したが，シラノール基および極性基によって固定相の極性が上がったことにより固定相への親和性が上昇し保持されたと考えられる．

酸性農薬であるホセチルと塩基性農薬であるマレイン酸ヒドラジドの固定相への親和性は ODS-EP > 5CN-MS > ODS-4 であり，シアノ基における双極子相互作用以上に ODS-EP 固定相への相互作用が強いことが示唆された．ODS-EP に対する親和性はマレイン酸ヒドラジド ＞ ホセチルであり，他の２つのカラムにおける相互作用の差が逆転した．有機溶媒への溶解性はマレイン酸ヒドラジド ＞ ホセチルであるため，移動相への親和性もマレイン酸ヒドラジドがホセチルより高いはずである．これは ODS-4 における溶出挙動に現れている．マレイン酸ヒドラジドの移動相への親和性が固定相への親和性を上回り，同じく塩基性だが非極性溶媒への親和性がほとんどないジクワットのように残存シラノールに吸着することはない．極性基を介しシラノールを残したことで固定相極性が上がりマレイン酸ヒドラジドが固定相に吸着し，酸性のホセチルよりも強く相互作用する要因はホセチルが酸性を呈することに反して，マレイン酸ヒドラジド構造中のヒドラジンが塩基性を呈することに起因すると考えられた．

しかし，ODS-4 以上にシラノールが多く残存している ODS-EP カラムにおいて，ジクワットの固定相への吸着が低減し，ピークがブロードになることはなかった．ジクワットの保持は 5CN-MS > ODS-EP > ODS-4 の順に強かった．ホセチル，マレイン酸ヒドラジド，ジクワットの三者を比較したとき，塩基性の高いものほど ODS-EP 固定相への親和性が高い．酸性化合物の保持も強く，塩基性化合物はブロードピークを呈さない．つまり，極性基の介入によりシラノールへの吸着が抑えられており，この理由として極性基とシラノール基の間にも水素結合性相互作用が発生し，塩基性化合物のシラノール基間の相互作用に拮抗し競合しているためと考えられた[81].

以上から推察される当該システムの親水性相互作用が作動する保持挙動は以下の機構によって作動されると考えられる．

本条件下においてモディファイヤー組成が約 10%付近にまで上昇すると CO_2 は超臨界状態ではなく亜臨界状態になり，メタノール分子は ODS 基より親和性の高い基材表面の極性基の周囲に凝集する[73], [82], [83]．この結果メタノール分子はシラノール側に局在し，固定相に対して垂直方向にメタノールの濃度勾配が生じた溶媒膜が生じる．ODS-EP のシラノール基は ODS-4 に比べて多いため，よりメタノール分子に富んだメタノール膜が固定相表面に生じ，移動相側のメタノールは希薄になると考えられる．固定相の極性が上がることで CO_2 よりもメタノールに親和性が高い極性化合物はメタノールに表面が覆われた固定相の表面付近に保持される．この時，ホセチルやダミノジッド，メタミドホスの酸性化合物もメタノール相内に保持される．ダミノジッドが他に比べてブロードピークを呈したのは，構造中のアミンがシラノール基に近接したことで水素結合の相互作用が生じたものと考えられた．ホセチルは非極性溶媒への親和性はほとんどなくメタノール相に分配される．モディファイヤー組成を上昇させることで固定相表面の溶媒膜を形成するメタノール分子が増加するのに伴い，基材表面から距離が離れた移動相中にもメタノールが増加する．このためメタノールの固定相に対して垂直方向に生じる濃度勾配は初期条件よりも穏やかになる．このことでメタノール相と移動相との界面が崩れ溶出したものと考えられる[84]．ジクワットおよびマレイン酸ヒドラジドはメタノール相中においてシラノールと水素結合性相互作用をしているものと考えられる．しかし，ODS-EP 固定相のシラノール基は ODS 根本の極性基とも水素結合性の相互作用を呈し，シラノール基の活性は極性基が無い場合に比べて抑制されている[81]．モディファイヤー組成の上昇に伴うアンモニウムイオンが移動相中に増加し，メタノー

ルの濃度勾配に準じて固定相表面に凝集することで ODS-4 同様塩基性イオンがイオン性の相互作用を呈し，イオン性相互作用が水素結合よりも強く作用したことからマレイン酸ヒドラジドおよびジクワットがシラノールから解離し溶出したと考えられた．アンモニウムイオンがイオン性のジクワットよりも強くシラノールと相互作用するのは，ジクワットやマレイン酸ヒドラジドは ODS 基による立体阻害を受け，分子構造の小さなアンモニウムイオンがよりシラノールと近接しているとも考えられる．エマメクチンは分子構造が大きくヒドロキシル基も多く有するため，いずれのカラムでも強く保持された．ODS-4 にくらべて ODS-EP の保持力が強かったのは，アミン基が正に帯電し塩基性を呈していることに起因するイオン-双極子相互作用が作用したことによると説明できる．

クロマトグラフィーは移動相への親和性および固定相への親和性のバランスの差を利用し分子を分離する．移動相組成を変更しない場合，溶出挙動は固定相への試料分子の親和性の差を表すが，移動相組成を変更するグラジエント条件を用いる場合は分子ごとに異なる固定相と移動相への親和性の合算または除算が溶出挙動に現れており，カラムを複数検討したことでそれぞれのカラム固定相の特徴が明らかとなった．NP，RP いずれのカラムも同一の移動相条件で使用することが可能であることは，SFC の選択性が LC 以上に高いことを誘引する．結果として極性基内包型逆相固定相が最も多くの化合物を保持し，移動相溶出力が CO_2 リッチな状態から亜臨界状態を経てメタノール組成の上昇に伴い大幅に変化することで化合物を溶出し，幅広い極性化合物の一斉分析を達成したことは SFC ならではの成果と言える．

極性基内包型逆相カラムは，製造元によって挿入される極性官能基が異なる．このため極性官能基の特性によっては，移動相に添加する添加剤の種類や濃度を変更することは効果的と考えられる．

2.4. 小括

本章において SFC の残留農薬分析において有効な分離には，分析対象分子である農薬の化学的特性の多様さから疎水性相互作用および種々の親水性相互作用が効果的に発揮される固定相と，固定相への親和性を調節し，移動相への親和性を向上させる移動相組成が相補的に作用しなければならないことが明らかとなった．様々な相互作用を呈する固定相が幅広い極性化合物の分析には有効と考えられ，極性基内包型逆相を見出した．極性基内包型逆相カラムは疎水性官能基の根本に挿入された極性基の性質によって水素結合や双極子相互作用，イオン性相互作用といった種々の静電的相互作用を呈す．RP-LC においては静電的相互作用が発揮される以前に移動相への親和性が高い極性化合物は強く保持されることなく溶出してしまうが，SFC は主たる移動相が CO_2 のため極性化合物の親和性は移動相よりも固定相に偏り，メタノール組成を上昇させることで静電的相互作用による固定相との相互作用が起こったと考えられた．さらに，本章の結果から固定相の極性官能基とモディファイヤーであるメタノールの親和性が高く，固定相の表面にメタノールが局在し溶媒膜を形成すると示唆された．その溶媒膜と移動相間にも分配が発生する事も考えられ，酸性や塩基性の化合物を効果的に分配することが SFC だからこそ可能であったと示唆された．加えて，CO_2 へは添加剤であるギ酸アンモニウムを混和することはできないため，グラジエント条件では移動相はメタノールの組成上昇による溶媒和力の上昇のみではなくアンモニウムイオン，ギ酸イオンのイオン量の上昇も伴う．このため塩基性化合物の解離も起こり，幅広い極性化合物の一斉分析につながった．

以上により，SFC の適用可能な化合物の極性範囲は移動相極性に誘引される固定相極性の大幅な可変性により拡大され，このことが幅広い極性を有する農薬の一斉分析につながったと考えられる．

第3章 残留農薬一斉分析システム構築に向けたSFC適用技術の検証

3.1. 緒言

本章では第二章において構築した残留農薬一斉分析に有用な超臨界流体クロマトグラフィーおよび極性基内包型逆相カラムを用いた当該分析システムを用いて 506 の農薬および農薬代謝体を分析することで当該システムの拡張性と適用性を検証し，新規残留農薬分析法の可能性を検証した.

当該システムの拡張性を検証するにあたり使用した 506 の農薬および農薬代謝体は，厚生労働省通知法において GC/MS (GC 法) および LC/MS/MS (LC 法 I および II) による一斉分析法の対象となる 385 化合物を含む．通知法の対象となる 385 化合物のうち 12 化合物は GC 法および LC 法いずれもの分析対象に含まれるが，それ以外の化合物はどちらか一方の分析法が通知されており，これは選択された手法が選択されなかった手法よりも精製における回収率，検出器とクロマトグラフィー分離能による感度および再現性が優れていることに起因する．このため，第 2 章で示唆された当該 SFC 分析システムが GC および LC の併用に代わる新たな分析システムであり，指標化合物以外の化合物に対しても適用性があり，当該システムの拡張性が高いことを検証することを目的に使用した．第 2 章で構築した当該分析システムに基づく農薬分析システムの感度および再現性を検証し，実サンプルとしてホウレン草粗抽出液を使用した標準品添加回収試験を行い，当該分析システムの実用性を評価した.

また本章では，高質量精度・高質量分解能を有した質量分析装置（High resolution mass spectrometry, HRMS）として極性のスイッチングが可能な Q Exactive を検出器として使用した．農薬は多種多様な化学構造を有するため，イソキサチオン (Isoxathion, $C_{13}H_{16}NO_4PS$, exact mass 313.0538) とトリアゾホス (Toriazophos, $C_{12}H_{16}N_3O_3PS$, exact mass 313.0650) のように C 原子と O 原子が N

原子 2 つに置換された構造を持ち，分子イオンと開裂イオンの *m/z* の整数部分が同一となるような化合物は QqQ MS では区別することが出来ない．しかし，^{12}C 原子は 12.0107 ± 0.0008 u，^{16}O 原子は 15.9994 ± 0.0004 u，^{14}N 原子は 14.0067 ± 0.0001 u の質量を有するためこれらの分子の精密な質量は異なる．第 2 章で構築したシステムは，分析時間は 20 分と短く，グラジエントの条件の変更は第 2 章で考察したように極性化合物の固定相への保持と固定相からの解離のバランスを崩す可能性がある．固定相の保持に関わる相互作用は分析対象分子の N 原子および O 原子を認識するためイソキサチオンとトリアゾホスは大きく変わらない保持挙動を示すものと考えられ，精密質量分析によってこのように構造的にも類似し，質量数も類似した化合物を区別することを目的に高分解能質量分析を検出器として用いた．

第 2 章では 12 クラス 17 種の指標化合物を用い，SFC が適用可能な極性の幅広さを検討し，極性基内包型逆相固定相における疎水性相互作用および水素結合性相互作用を含む双極子相互作用によって，幅広い極性の化合物群を保持し，移動相の溶出力を大幅に可変することでこれらの化合物を溶出し分析可能とすることを見出した．農薬は第一章でも述べたように，多種多様な活性部位骨格とそこに結合する官能基の化学構造により約 200 の幅広いクラスと多様性に富んだ化学構造を有する[8]．このため本章では幅広い化合物を同一の分析システムに供することで得られる保持時間の結果から，有機リンやピレスロイドなどの同一クラス内における官能基構造の違いによる溶出挙動の解析と，第二章の指標化合物が含まれないオーキシンやウラシルなど他の様々なクラスに分類される農薬の当該システムにおける溶出挙動の解析をさらに詳細に行い，第 2 章で構築した SFC システムの適用性と拡張性を検証した．

3.2. 実験方法

3.2.1. 実験試薬

第 2 章 2.2.1. と同様, SFC の移動相として二酸化炭素 (99.9%; ネリキガス, 大阪) を，モディファイヤー溶液としてメタノール (HPLC grade; キシダ化学, 大阪) を用いた．また，ギ酸アンモニウム (99.9%; Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI, USA) をモディファイヤー溶液に 0.1% (w/v) になるように添加した．

農薬標準品は林純薬 (大阪) 製の食品分析用農薬標準品混合液 (GC/MS 用 I～VII，LC/MS 用 I～IV，5～10) を購入し，検討に用いた．混合液に含まれるすべての化合物情報，および混合されるストック番号は巻末資料の表 1 および 2 に掲載した．GC/MS 用 I～VII までを 1～7，LC/MS 用 I～IV を 8～11，5～10 を 12～17 と通し番号で番号付けした．これをストック溶液とした．

3.2.2. 分析装置

SFC/MS 分析は Analytical SFC Method Station と Q Exactive (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) Orbitrap 質量分析装置を用いた．SFC システムには送液ポンプ，カラムオーブン，オートサンプラー，冷却装置，背圧制御装置が含まれる．2.2.2.に記載の表 7 と同様の SFC 分析条件を用いた．質量分析のイオン化部にはエレクトロスプレーイオン化 (Electrospray ionization; ESI) ソースを採用した．表 11 には Q Exactive の装置条件を示す．

また，Nexera UC 試作機 (島津製作所，京都) を用い，追加検討を行った．表 12 には Nexera UC の装置条件を記載する．グラジエント条件はこれまで使用したグラジエント条件の線速度に基づき設定した．

表 11　Q Exactive 装置条件

Time	0-20 (min)
Ionization conditions	
Polarity	positive　negative
Sheath gas flow rate	20 arb
Aux gas flow rate	5 arb
Spray voltage	3.6 kV
Capillary temperature	360°C
S-lens level	50
Heater temperature	200˚C

Full MS	
Resolution	70,000
AGC target	1,000,000
Maximum IT	250 ms
Scan range	100-1,500

表 12　Nexera UC 試作機装置条件

移動相 A	$SCCO_2$		
移動相 B	0.1%ギ酸アンモニウム含 MeOH (w/v)		
使用カラム	Inertsil ODS-EP, 2.1 × 150 mm, 3 µm		
注入量	2 µL		
流速	0.8 mL/min		
カラムオーブン温度	40 °C		
背圧	10 MPa		
移動相組成プログラム	min	A (%)	B (%)
	0	100	0
	11	90	10
	14	70	30
	14.1	60	40
	17	60	40
	17.1	100	0
	20	100	0
メイクアップ溶液	0.1%ギ酸アンモニウム含 MeOH (w/v)		
流速	0.05 mL/min		
制御ソフトウェア	Lab Solution (島津)		

3.2.3. データ解析条件

化合物検索ライブラリーの構築，ピーク検索，エリア値計算は，ExactFinder 2.0 を用いた (Thermo Fisher Scientific). ExactFinder 2.0 における検索条件は，質量誤差；5 ppm，RT width; 30 s，ピーク強度閾値≧5000 に設定した．化合物ピークの検索，実サンプル分析では，これに付随し同位体相対強度誤差 ; 10%，isotope pattern score 閾値; 70%の条件を用いた．

HRMS のフルスキャン分析は，全ての分子イオンの質量電荷比を測定するため，質量誤差のみによるフィルターでは目的分子と同重体の夾雑分子イオンを区別することが困難である．偽陽性，偽陰性の低減には同時に観測される同位体イオンを化合物判断の二次イオンとして採用することが有意であるとされ [85]，ExactFinder では同位体イオンの整合性スコア (isotope pattern score) を利用し，精密質量分析によって抽出された化合物由来のマススペクトルと思われる候補の中からより精度高く分析対象分子の化合物イオンの探索を自動で行う．本章におけるホウレン草抽出液の解析条件として追加使用することにした．この同位体イオン整合性スコアの計算には，ターゲットとなる化合物のモノアイソトピックイオンの質量電荷比 (*m/z*) 質量誤差が理論値と実測値間で 5 ppm 以下であることを第一条件にする．続いて，組成式から予測される M+1 や M+2 の同位体マススペクトルの *m/z* と相対強度の理論値と実測値を比較する．ここで比較の対象となる同位体マススペクトルの選択には，モノアイソトピックの実測強度を基準にノイズとみなされる強度の閾値を計算し，測定可能な同位体マススペクトルを選抜する．パターンの整合性スコアは，モノアイソトピックを基準に標準化したアイソトピックイオン相対強度誤差および質量誤差の合計平方根を計算し，理論値との差を計算する．最終的に理論値を 100%とし，生じたズレを差し引いた値が同位体存在比整合性スコアとして算出される．

Nexera UC のデータ解析は ExactFinder の後継である TraceFinder を使用した．データ解析条件は上記 ExactFinder と同様の質量誤差；5 ppm，RT width; 30 s，ピーク強度閾値≧5000 を用いた．

3.2.4. ホウレン草サンプル抽出液の調製

宮崎県内のスーパーマーケットにて熊本県産のホウレン草を 2014 年 1 月に購入し試料として用いた．これを茎に対して垂直方向に 4 等分し，葉，茎上部，茎下部，根を含んだ茎最下部 4 か所が等量ずつ混在するよう採取し，採取した全てを Reche Grind Mix GM2000 (Retsch, Haan, Germany)を用いて粉砕した．

ホウレン草からのサンプル抽出液の調製は，QuEChERS[c]メソッド[86], [87]を参考にアジレント社 (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA) 製のサンプリークキット (Agilent Bond Elut QuEChERS EN 15662 kit) を用いて行った．粉砕後のサンプル 10 g を 50 mL 遠沈管に秤量した．サンプルの入った遠沈管にアセトニトリルを 10 mL 添加し，1 分間手で撹拌した．遠沈管に 4 g $MgSO_4$，1 g NaCl, 1 g クエン酸ナトリウム，0.5 g クエン酸二ナトリウムセスキ水和物を加えさらに 1 分手で遠沈管を振って撹拌した．遠沈管を 4000 rpm で 5 分間遠心分離 (LX-120, TOMY SEIKO CO.,LTD.，東京) し，上清をサンプル粗抽出液とした．この抽出液には 1 mL あたり 1 g のホウレン草由来の夾雑成分が理論上含まれていることになる．ホウレン草サンプルへの添加した標準品は，ストック溶液を 10, 100, 1000 μg/L に希釈した STD 混合液／粗抽出液＝1/9（v/v）になるよう添加し，終濃度 1，10，100 μg/L とした．これをサンプルとした．このサンプルを用い，夾雑物存在下でのシステム感度評価を行った．

---

[c] QuEChERS; 試料前処理法の名称．アセトニトリルと試料中の水を利用した塩析を伴う液液分配による抽出法を指す．“Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe” の頭文字をとって名付けられた．試料の夾雑物によって分散型固相精製を伴う場合もある．

3.3. 結果および考察

3.3.1. 多種類農薬の分析による当該 SFC 残留農薬分析システムの性能評価

メタノールを用いて 1000 μg/L に希釈した各ストック溶液をそれぞれ SFC/MS 分析に供した．使用した分析条件および解析条件で 445 の化合物が条件を満たして同定された．検出できなかった 61 化合物は，有機ハロゲン系農薬をはじめとするハロゲン原子を構造中に多く含む化合物をはじめとする，通常 GC/MS で分析される 39 種の非極性化合物と，LC/MS で分析される 22 種の極性化合物に分類される．GC に接続される MS には当該システムや LC/MS で採用される ESI とは異なり電子イオン化法 (Electron ionization, EI) が使用される．ESI 法では先端に電圧が印可されたキャピラリーに試料溶液が流入し，キャピラリーの外側からのネブライザーガスによって試料溶液が噴霧されることで帯電した微細な液滴が，質量分離部へ移動する過程で液滴を構成する溶媒の蒸発と液滴の分裂を繰り返し微細化し，最終的に試料イオンが形成され気相中に放出されると考えられている[88]．このため分子イオンが帯電しやすいことがイオン化に大きく関与する．しかし GC に使用される EI 法は，フィラメントから放出されるエネルギーを持った熱電子が試料分子に衝突することで試料分子から電子が引き抜かれ分子イオンが生成される．外から与えられる電子のエネルギーが分子のイオン化エネルギーよりも過剰な場合，そのエネルギーによって分子イオンが開裂するため，分子イオンが形成されやすい ESI 法に比べて EI 法はハードなイオン化と言われる．このため，ハロゲンを多く構造中に含むなど分子全体の電荷が安定した非極性化合物は ESI では溶媒からプロトンを受けることも放出することも起こりにくくイオン化効率が低く[89]，EI によるイオン化効率の高さから GC/MS が利用される．このことは，2006 年に Alder らも GC/MS が LC/MS に勝る点としても述べている[37]．ゆえに，39 化合物は

ESI によるイオン化効率が低かったものと考えられた．これ以外の 22 化合物は通常 LC/MS でも分析される化合物であるが，本システムにおいて同一ストック中の他の化合物との共溶出によるイオン化抑制を受けたか，本システムで使用した質量分析装置条件の Sheath gas flow rate，Aux gas flow rate が低く，イオン化に必要な脱溶媒プロセスが不十分であった，または Spray voltage が低く帯電が不十分であったかのいずれかが考えられた．

しかし，445 のバリエーションに富んだこれらの化合物のインタクト分子が誘導体化などの前処理をすることなくただ一つのシステムによって分析可能であったことは，本手法の網羅性高さを裏付けるものであった．また，3.1.で述べたイソキサチオン ($C_{13}H_{16}NO_4PS$, exact mass 313.0538) とトリアゾホス ($C_{12}H_{16}N_3O_3PS$, exact mass 313.0650) はいずれも $[M + H]^+$ で検出され，近接した保持時間に溶出した．トリアゾホスがイソキサチオンに遅れて溶出したことから，トリアゾール環の 3 つの窒素原子とシラノール基の間の水素結合性相互作用がオキサゾール環に比べて強く作用したことが推察された (図 5)．本 SFC システムの分離能の高さによってピークトップ分離が可能となり，Q Exactive の高分解能が合わさったことによってこれら 2 化合物がそれぞれ検出可能であった一例と言える．本章では異なるストック溶液に希釈されていたため認識する

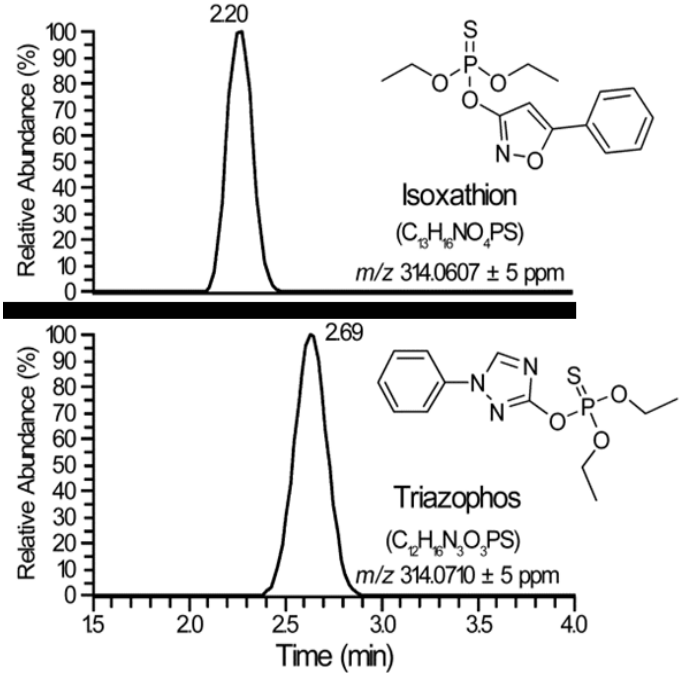
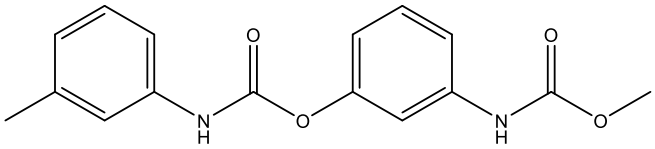


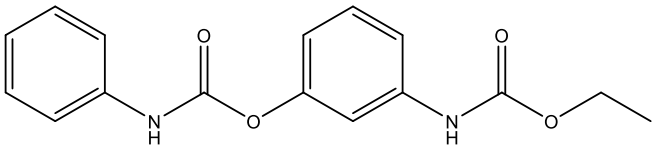
図 7　イソキサチオン (上段) とトリアゾホス (下段) の抽出イオンクロマトグラム (発表論文 2 より許可を得て転載)

ことが可能だったが，これら 2 者が同一農作物サンプル中に混在した場合，僅かな保持時間の差のみでは QqQ MS では MRM 条件が同一のため取り違いが起こりうることも考えられたため，HRMS が使用できない場合は SFC 条件を変更し，分離度を大きくする必要もあると考えられる．

また，本結果は第 2 章で構築した SFC 分析条件が，一部の構造異性体を分離できないことも明らかにした．構造異性の関係にあるブタクロールとプレディクトクロール，イプロジオンとイプロジオン代謝物，プロメカルブとフェノブカルブは同一ストックに希釈されている．SFC/HRMS 分析の結果，それぞれの構造異性体と共溶出しており，区別が出来なかった．また，異なるストックに希釈されているため区別されたが，保持時間が近接した構造異性体もあった．これらの構造は全て，親水性相互作用が作用すると考えられる基本骨格構造が同一である．炭素-水素結合から成る他の官能基の結合位置やアルキル鎖長の長さ，分枝構造の違いに起因する構造異性であり，本条件では固定相の疎水性相互作用による分子構造の認識が低いことに起因すると考えられる．図 8 に例としてフェンメディファン (Phenmedipham, 保持時間 8.17 分) とデスメディファン (Desmedipham, 保持時間 8.06 分) の化学構造を示す.



Phenmedipham
[3-(methoxycarbonylamino)phenyl] N-(3-methylphenyl)carbamate



Desmedipham
[3-(ethoxycarbonylamino)phenyl] N-phenylcarbamate

図 8　フェンメディファンおよびデスメディファンの構造と IUPAC 名

このようにメチル基が結合する位置のみが異なっており，ODS-EP の疎水性相互作用による分子構造の認識が本移動相条件では十分に発揮されていないことが示唆された．一方で，幾何異性体 13 種 (ビテルタノール, ブロモコナゾール, ジクロブトラゾール, シフルトリン, シペルメトリン, トリアジメノール, ピリファノックス, ピリミノバックメチル, フェノトリン, フェリムゾン, フェンプロキシメート, ペルメトリン, メトミノストロンビン) の異性体分離が確認され，分子構造全体の分極を認識する分離能の高さも示された．以上の結果は第 2 章で考察した当該 SFC 条件において双極子性相互作用が疎水性相互作用よりも強く作用しやすい条件であることを支持した．

分離できなかった構造異性体は，本章で使用した SFC 条件のモディファイヤー初期条件をより溶出力が低い条件に変更するなど ODS 基による疎水性相互作用が発揮されると考えられる条件に変更するほか，本章で使用した化合物イオンのみの精密質量分析ではなく，開裂イオンを利用した多重反応モニタリング (MRM) による検出が有効と考えられる．図 9 には本章で共溶出したブタクロールとプレティラクロールの開裂様式の違いを一例として示す．

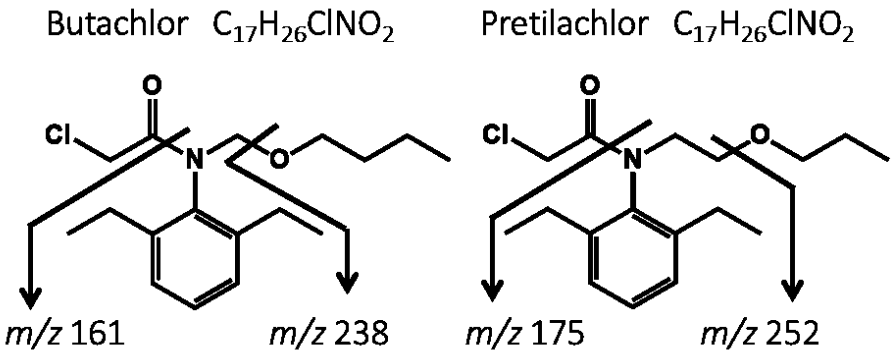


図 9　構造異性体の開裂様式の違い (一例)

次に，希釈系列を作成し繰り返しバリデーション分析を行った．0.02～1000 μg/L に希釈した標準品を用い，SFC/Orbitrap MS を用いて分析をおこなっ

た．この時，5 回繰り返し実験を行った．ExactFinder でデータ解析を行い，エリア値の計算を半自動的に行った．エリア値の再現性，保持時間の再現性，検量線の直線性およびリニアレンジを含めた詳細な結果は巻末試料表 1 に示す．

Q Exactive はオービトラップから得られたフーリエ変換後のデータサイズを小さくするためにノイズの含まれる低強度領域を生データ保存時に削除する．通常，検出下限 (Linit of detection, LOD)，定量下限 (Limit of quantification, LOQ) を算出する際に基準となる S/N 比＞3，S/N 比＞10 は Q Exactive のデータにおいては当てはまらないと考え，ピーク面積値の再現性を基準に本システムにおける LOD を算出することとし，一般的に指標として用いられる RSD < 25%を閾値とした．また，LOD を下限とし，1000 μg/L までの範囲で R^2 が 0.99 以上となる範囲をリニアレンジとした．本章で設定した LOD が 10 μg/L 以下であったのは 392 化合物，全体の 88.1%におよぶ (表 13)．幾何異性体が検出された化合物は，幾何異性体分子イオン由来のピーク面積値を合算して MRL と比較することからより低い LOD を採用した．

また，保持時間の RSD が 10%を超えた化合物はアルジカルブ，トリアジメノール (isomer 1)，ベンフラカルブ，エトキサゾールの 4 化合物のみにとどまった．これは本 SFC システムが安定して化合物を分離できる再現性の高さを示す．このこ

表 13　化合物 LOD の比較

(発表論文 2 より許可を得て転載)

Conc. (μg/L)	化合物数
0.02	44
0.05	85
0.1	60
0.2	45
0.5	43
1	41
2	38
5	22
10	14
20	17
50	11
100	12
200	7
500	4
1000	2
Total	445

とから当該分析手法が感度，再現性ともに優れた分析手法であることが示された．感度が低かった 54 化合物については，検出できなかった理由と同じく MS のイオン化法，質量分析装置条件が原因と考えられる．

ホウレン草抽出液にこれらの化合物を添加し同条件で分析し，夾雑物存在下における本システムのシステム感度を検証した．巻末資料表 2 に詳細を示す．粗抽出液中終濃度 10 μg/L のサンプルでは 445 化合物中 83.8%におよぶ 373 化合物が検出可能であった．精製操作を行っていないにもかかわらずこれだけ多数の農薬を検出可能とした．この結果は，化合物の化学特性によって使い分けられる抽出後の固相精製を必要としないため，本システムがスクリーニング法に大変有効なシステムであることを示すものであると考えられる．この時全ての濃度で検出不可だった化合物は標準品分析においても低感度な化合物を含み，それらはイオン化抑制による感度低下がさらに進んだためと考察された．また，それ以外の化合物は，アイソトピックパターン整合性スコアを解析条件に加えない際に同定されたため，夾雑分子イオンによって同位体イオン比が変動し，データ解析時に偽陰性を呈したと考えられた．

実サンプル分析データの解析には ExactFinder によるデータ解析条件としてアイソトピックパターンの整合性スコアを精密質量の近接した夾雑イオンが検出された際の偽陽性を低減することを目的に使用した．しかしこの整合性スコアは，質量分析の分解能が不十分であると偽陰性の原因ともなる．図 10 には本章で使用した Q Exactive の分解能を 17,500，35,000，70,000 に変更したときのホウレン草粗抽出液中のフラメトピルの抽出イオンクロマトグラム (EIC) およびその [M], [M+1], [M+2] アイソトピックイオンの理論スペクトルと実測スペクトルを示す．ExactFinder による解析の結果では，同一サンプルを MS の分解能のみを変更した 3 つの分析に供したにもかかわらず，分解能 17,500 およ

び 35,000 ではフラメトピルは Not found とされた．これはフラメトピルの [M + 2] と近似した質量電荷比を持つホウレン草由来の夾雑イオンが質量分解能 17,500 および 35,000 では見分けることが出来なかったことによる [M + 2] の相対強度と *m/z* が理論値より大きくずれたことによる偽陰性の結果であった．ゆえに本章では分解能として 70,000 を採用した．巻末資料表 2 には，分解能別の ExactFinder によるほうれん草粗抽出液中終濃度 10 μg/L の標準品分析データの解析結果も併せて示す.

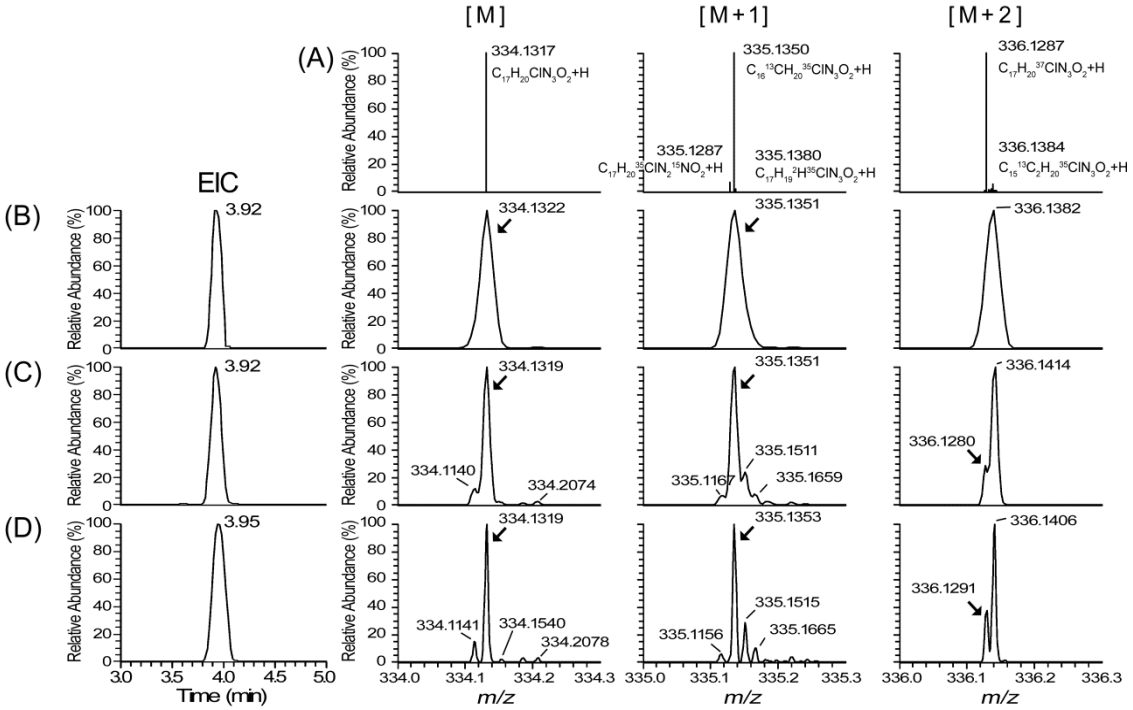


図 10　分解能の違いによるフラメトピルのクロマトグラムおよびマススペクトルの比較　(A); 理論値，(B); 分解能 17,500，(C); 分解能 35,000，(D); 分解能 70,000 における EIC および [M], [M+1], [M+2] のマススペクトラム．(発表論文 2 より許可を得て転載)

分解能 70,000 を採用したにもかかわらず夾雑物イオンの影響により一部の化合物でアイソトピックイオンの強度比もしくは *m/z* が理論値より外れたこ

とで閾値を下回ったものが不検出 (Not Found) と ExactFinder に見なされたと考えられた．しかしこの整合性スコアの閾値を大きく下げることは反対に偽陽性率を高める可能性もある．解析条件の追加の検討を行ったところ，閾値として 60%を採用することが 70%を採用したときに比べ偽陰性が低下したことから有効であると考えられた．

以上の結果は，445 の化合物に関して，極性基内包型逆相カラムを用いた SFC の適応力を示す結果となった．第 2 章で検討した 17 種農薬のみではなくさらに多くの化合物の一斉分析を可能とする．また，バリデーションの結果より，本システムの再現性が示され，ホウレン草粗抽出液を用いた添加回収試験の結果から，本システムが特にスクリーニング分析に有効な手法であることが示された．

有機ハロゲン系農薬以外にも検出できなかったピレスロイドの一部や有機リン系の一部農薬があった．これらは MS における検出条件や解析条件が適さなかったこと以外にも，分離が不十分であるがゆえにイオン化抑制が分析対象である農薬同士で起こったことが可能性として考えられた．検出できなかったとソフトウェアが見做した化合物に関して，分析用 SFC である Nexera UC 試作機と Q Exactive を接続したシステムと，Nexera UC 試作機と PDA 検出器を接続し追加の検討を行った．

Nexera UC 試作機はこれまで使用してきた Analytical SFC Method Station とは異なり，デッドボリュームの少ない背圧制御装置の後段で流路を分割することなく MS へ移動相全量を流入することが可能である．このため試料溶液全量が MS へ導入され感度の向上が見込まれる．移動相流速も 1 mL/min 以下に下げることが可能となったためセミミクロンの粒子径の固定相を使用することが可

能であり，分離度の向上と検出感度の増加によるこれまでの分析条件以上に高感度な分析が可能であると期待された．

3.3.1.同様，林純薬製の標準品混合液を使用し UC-Q Exactive 分析に供した．この結果，検出できなかった化合物は表 14 に示す 12 化合物であった．

表 14　測定不能 12 化合物

(BHC は 4 種，Endosulfan は 2 種の構造異性体を含む)

No.	Compound name		Family
1	α-BHC	$C_6H_6Cl_6$	Organochlorine
	β-BHC	$C_6H_6Cl_6$	Organochlorine
	ɤ-BHC	$C_6H_6Cl_6$	Organochlorine
	δ-BHC	$C_6H_6Cl_6$	Organochlorine
2	α-Endosulfan	$C_9H_6Cl_6O_3S$	Organochlorine
	β-Endosulfan	$C_9H_6Cl_6O_3S$	Organochlorine
3	Quintozene	$C_6Cl_5NO_2$	Chlorophenyl
4	Tecnazene	$C_6HCl_4NO_2$	Chlorophenyl
5	Captafol	$C_{10}H_9Cl_4NO_2S$	Phthalimide
6	Folpet	$C_9H_4Cl_3NO_2S$	Phthalimide
7	Chlorethoxyphos	$C_6H_{11}Cl_4O_3PS$	Organophosphate
8	Chlorfenson	$C_{12}H_8Cl_2O_3S$	Bridged diphenyl
9	CNP (Chlornitrofen)	$C_{12}H_6Cl_3NO_3$	Diphenyl ether
10	Ethalfluralin	$C_{13}H_{14}F_3N_3O_4$	Dinitroaniline
11	Nitrothal isopropyl	$C_{14}H_{17}NO_6$	Unclassified
12	Tefluthrin	$C_{17}H_{14}ClF_7O_2$	Pyrethroid

ニトロタールイソプロピルを除くすべての化合物がハロゲンを多く含む非極性化合物であったことから，これらの化合物は MS におけるイオン化が適していないことが改めて示された．ニトロタールイソプロピルもハロゲン原子を含まないが非極性化合物でありこれまで LC/ESI-MS による分析の報告はなく，

GC/EI-MS による分析事例のみあるため，他の高ハロゲン化化合物同様 MS のイオン化が適していないことによるものと考えられた．これらの化合物のうち，単一標準品が購入できなかったエタフルラリン，ホルペット，テクナゼン，テフルトリン以外の 8 化合物を希釈し，Nexera UC システムに搭載の PDA 検出器において検出可能かを検討したところ，全ての化合物が検出可能だった．つまり，SFC はこれら非極性化合物を含む検討した全ての化合物を保持，溶出することが可能であることを示し，未だかつてないほど幅広く多種多様な農薬の一斉分析を可能とすることが示唆された．

3.3.1.と比較し，検出可能になった化合物は質量分析装置のネガティブモードで検出される化合物が 21 化合物もあった．また，うち 3 化合物は Cl 原子が脱離したイオン体で検出された．また，検出イオンを再度検討したところ，$(C_{30}H_{39}Sn)_2O$ の酸化フェンブタスズは酸素-スズ結合が解離した $[C_{30}H_{39}Sn]^+$ で検出され，オキスポコナゾールフマル酸塩は $[C_{19}H_{24}ClN_3O_2 +Na]^+$ で検出された．いずれの化合物も他の化合物に比べ感度が低かったことから，全量導入により MS に導入される分子数が多くなったことで ESI によって試料分子の一部がイオン化し検出された．他の化合物に比べ ESI によるイオン化効率が低いことが示唆された．

以上の結果は，第 2 章で構築した SFC 分析システムに基づく農薬分析システムが検討した 502 の化合物全てを分離可能であることを示し，検出器として使用した MS が試料分子の極性に影響されることなく幅広い極性の化合物検出を可能とするなど更なる発展が新たなる残留農薬分析法の開発に大きく資するものであることを強く支持した．

3.3.2. 多種類農薬の分析に基づく SFC 分離挙動解析

また，3.3.1.で Q Exactive，PDA で検出できた 502 化合物の保持時間をともに，クラス別にプロットした散布図を図 11 に示す．502 の農薬とその代謝体のうち，基本となる骨格別にクラスが分類される 483 化合物の保持時間を x 軸に，縦軸には各クラス名を記載した．円の大きさは指標として log*P* の絶対値を表している．白抜きの円は log*P* がマイナスのものを示す．クラスごとの大きな保持時間の差異は見られなかったが，最上部のピレスロイド系農薬は全体を通して溶出は 6 分未満と早く，同一クラス内における log*P* のみに着目すると疎水性の強いとされるものほど後に溶出しているように見えるが図 12 に示すように相関は低い．これは，2.3.2.で検討したように固定相の ODS 基による疎水性相互作用の差が移動度に現れたものと考えられる．しかし，ピレスロイド系の全てがシクロプロパンカルボン酸エステル構造やビフェニルエーテル構造を持つわけではなく，ハロゲン化メチルやシアノ基などの極性官能基が結合され分極率が変わるため，相関が低かったと考えられる．

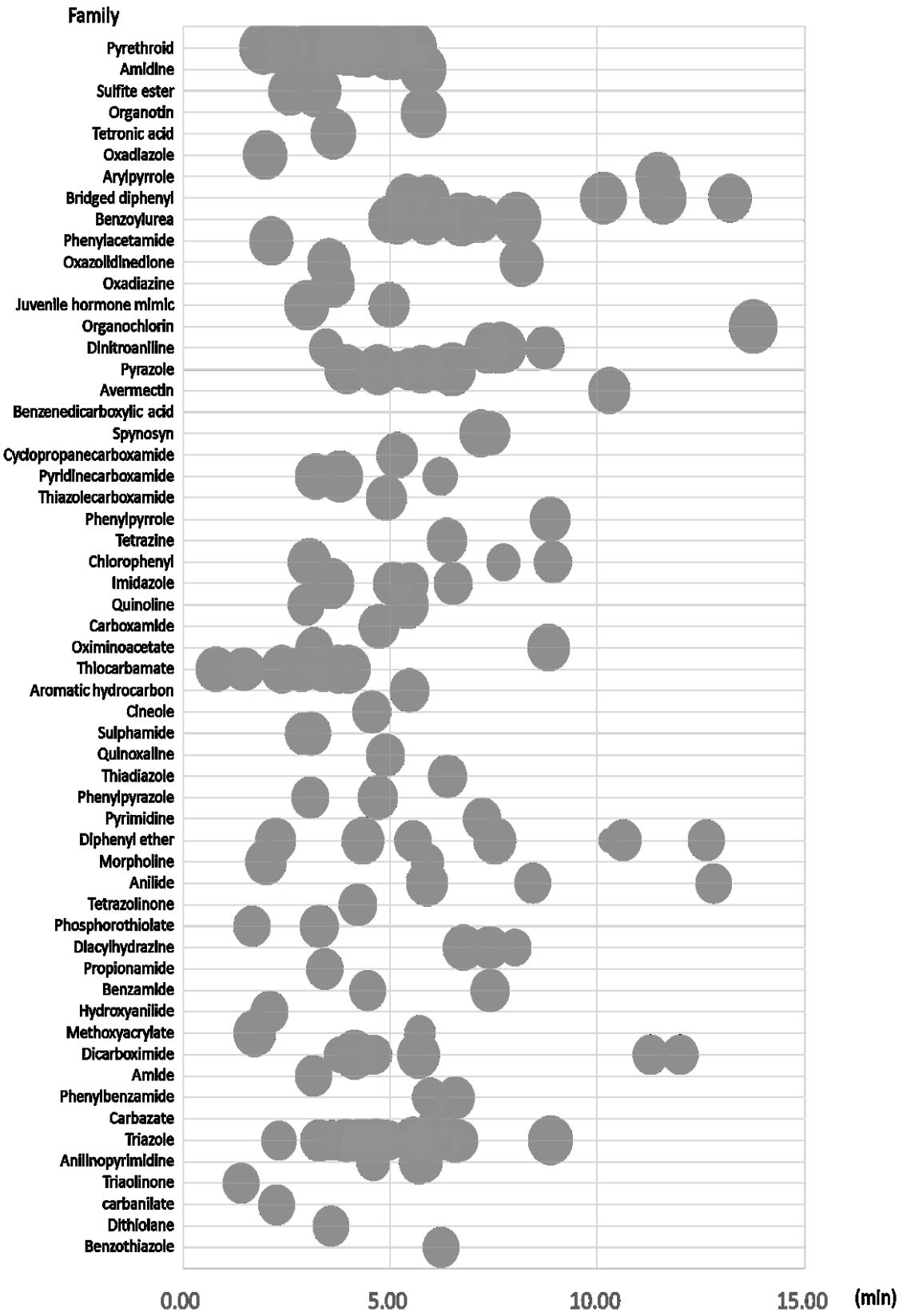


図 **11 (A)**　保持時間の分類 **(**点の大きさは **log*P*** 値[8]に相関する**)**

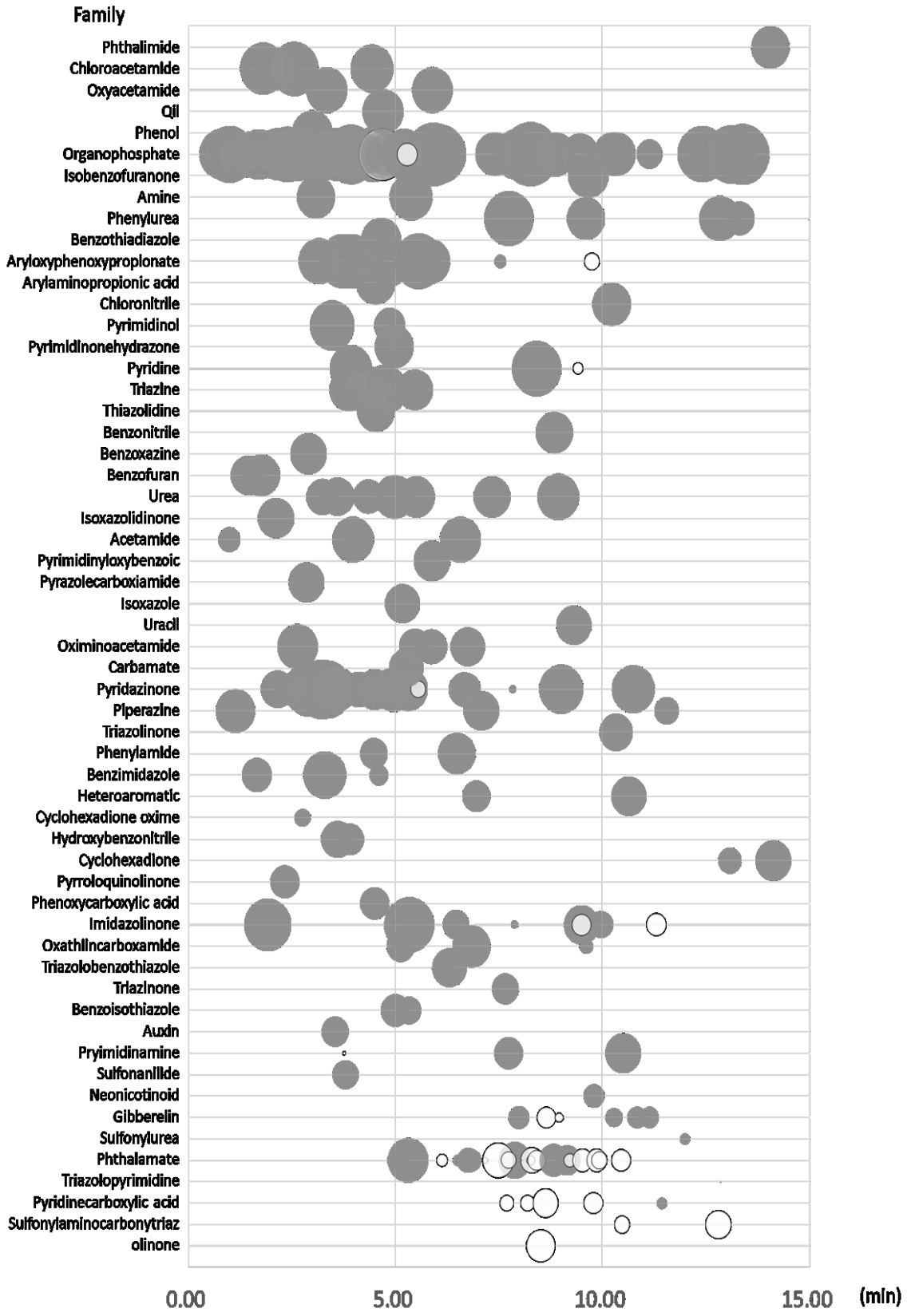


図 **11 (B)**　保持時間の分類 **(**点の大きさは **log*P*** 値[8]に相関する**)**

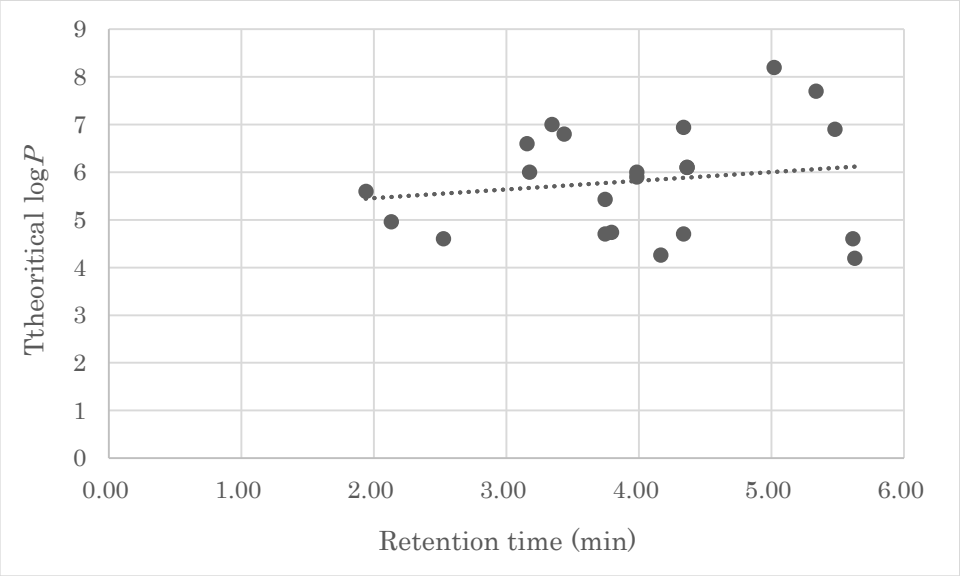


図 12　ピレスロイド系農薬保持時間の分布

カルバメート系は構造にカルボニル基を介してアミノ基とアルコール基が脱水縮合したウレタン構造を有する．R-NHC(=O)OR'で示されるこれらの化合物は，R および R'の構造によって幅広い化学的特性を有するため，log*P* と保持時間は相関しない．メチルベンゼンを R'に，R にメチル基を有するメトルカルブは，イソプロピルベンゼンを R'に，メチル基を R にもつイソプロカルブと 4.8 分のほぼ変わらない時間に溶出し，それよりも 1 分早く 3.8 分に R'にジオキソランを有するジオキサカルブが溶出している．ここから推察されるこの溶出挙動の差は，移動相への親和性および疎水性相互作用によるものが大きいと考えられる．分子全体の分極率は，理論上ジオキサカルブ ＞ イソプロカルブ ＞ メトルカルブの順に小さくなるため，固定相のシラノール基への親和性はジオキサカルブが最も大きいと考えられるがモディファイヤー組成が低い間の移動相では，シラノール基よりも ODS 基が保持に関わったものと考えられる．これは上述のピレスロイド系の溶出挙動の差にも当てはまる．カルバメート系で後半以降に溶出したデスメディファンなどはウレタン構造を 2 つ持つた

め，親水性相互作用により溶出が遅れていると考えられた．しかし，メトルカルブとイソプロカルブがほぼ変わらない溶出時間であったことからベンゼン環に接続したメチル基とイソプロピル基は保持に大きく関与していないことが示唆された．

第 2 章で仮定した ODS-EP の固定相による保持機構は，移動相の条件も加えると本システム全体として保持の強いものから，

① 塩基性化合物とのイオン性相互作用

② 水素結合性相互作用を含む双極子性相互作用

③ 疎水性相互作用

であると考えられた．これは，移動相が CO_2 とメタノールの混和によるものであることによる固定相表面の極性上昇と，メタノール組成が上昇することによるアンモニウムイオン量の増加によって，疎水性官能基である ODS 基による疎水性相互作用よりも親水性相互作用が農薬の化学構造には強く作用したことに起因し，①，②が③よりも作用しやすいと考えられた．これはカルバメート系農薬のウレタン構造数の違いによる溶出挙動の差からも支持される．疎水性相互作用は②の水素結合性相互作用と同等に作用するが，SFC の移動相が $SCCO_2$ をメインとするため低極性の ODS と相互作用を呈す化合物は移動相への親和性も高く溶出が早いものと考えられ，特にメタノール組成が低く CO_2 が亜臨界になっていない初期条件の移動相への親和性が固定相への親和性以上に高いものほど溶出が早いと考えられる．図 13 に化学構造を示すチオカルバメート系のブチレート, EPTC，有機リン系のメビンホス，スルホテップ，構造分類されるクラスがないプロヒドロジャスモンの 5 化合物は全て Nexera UC 試作機による分析において溶出時間が 0.8 分とほぼ変わらず，共溶出している．

Nexera UC 試作機の非保持時間 (t0) は 0.5 分であるため，これら 5 化合物は固定相とほとんど相互作用することなく溶出していると考えられた．プロヒドロジャスモンはペンタン基を有するため，通常 RP-LC では固定相に保持されるであろうと予想される．にもかかわらずほとんど保持されずに溶出したことは CO_2 をメインとする移動相への親和性が高く固定相への親和性が低いことが理由として考えられる．

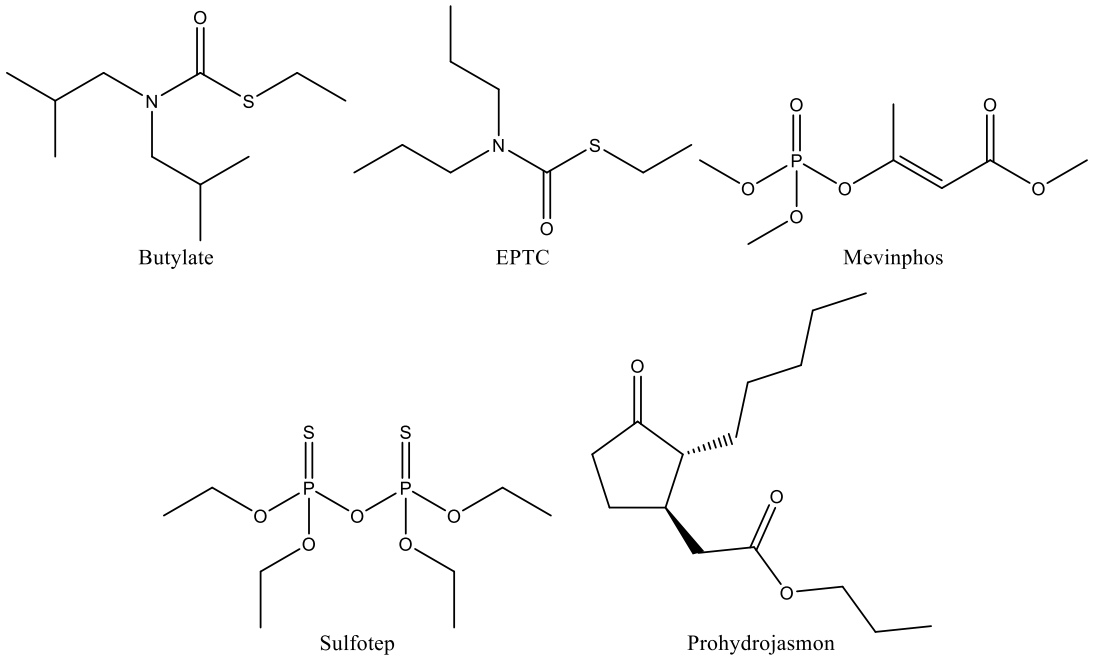


図 13　ブチレート, EPTC, メビンホス, スルホテップ, プロヒドロジャスモンの化学構造

親水性の高いスルホニルウレアが 5 分から 10 分にわたり溶出したことも，ウレア結合の N 原子との双極子性相互作用によるものと考えられる．しかし，スルホニルウレア系は同じウレア構造を持つウレア系農薬に反し，log*P* の減少に伴い保持時間が長くなる傾向にあった (図 14, 15)．これは，スルホニル

基とウレア構造を有するがゆえに基本となる骨格の分極がウレア系農薬よりも高く，水素結合性相互作用や双極子性相互作用が強く作動したと考えられる．

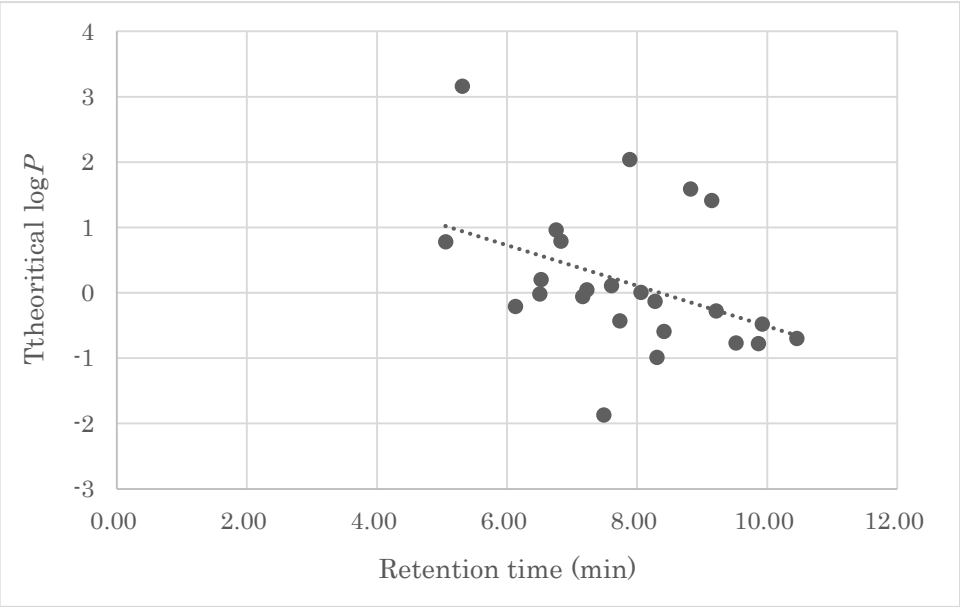


図 14　スルホニルウレア系農薬保持時間の分布

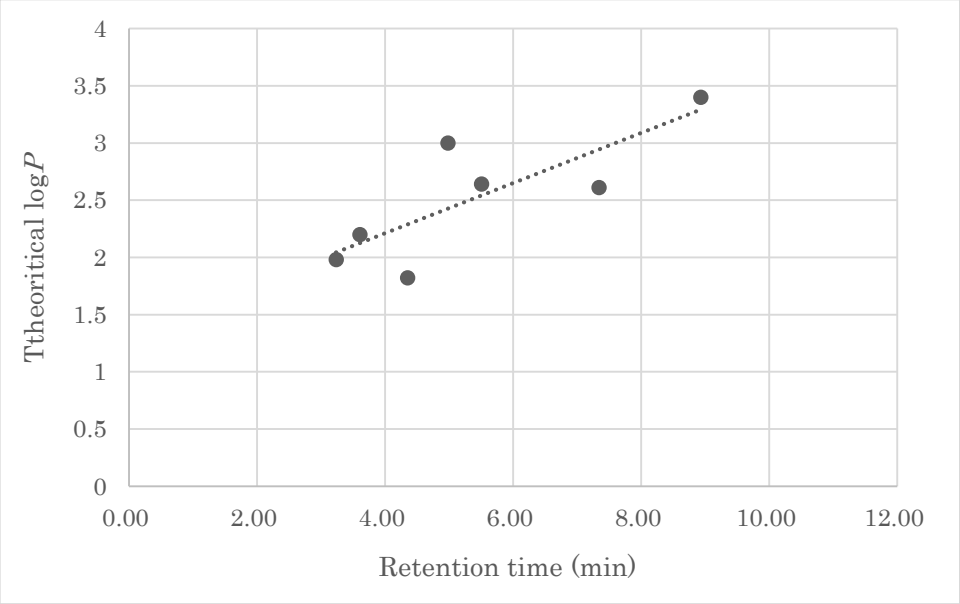


図 15　ウレア系農薬保持時間の分布

農薬の化学構造を省みた際，炭化水素のみで構成される化学構造を有するものはいない．エーテル結合またはエステル結合，ヒドロキシル基といったO原子を少なくとも1つは有し，カルボキシル基，リン酸基を持つものは酸性を呈しより極性が高い．リン酸エステル構造を共有構造に持つのみで分類される有機リン系農薬が幅広い保持時間幅にわたったことは，有機リン系と一つに集約しても，リン酸エステルに結合する３つの官能基構造が多様であり幅広い極性に分布するためであると考えられる．また，N原子を含む複素環構造を有する化合物は，キノリン，イミダゾール，チアジン，ピリジン，アゾール，トリアゾール，といったように農薬には多数存在する．このため，ODS-EP固定相のシラノール基による水素結合や塩基性化合物とのイオン-双極子性相互作用などの静電的相互作用が疎水性相互作用以上に保持に大きく関わったものと考えられた．N原子を複素環内に有する構造の中には，N原子の非共有電子対が芳香環形成に働くなど必ずしも水素結合性を示さないインドールなどもあるが，本章で使用した農薬には含まれていない．

以上の結果より，第2章で構築したSFCによる農薬一斉分析法の極性基内包型逆相固定相において，疎水性相互作用と親水性相互作用の保持力の大小関係が切り替わるタイミングがあると考えられる．それはおそらくモディファイヤー組成が上昇することによって CO_2 が超臨界流体から亜臨界流体へ切り替わるタイミングに等しい．本章で使用した条件では，6%～7%のモディファイヤー組成がそのタイミング付近になると考えられ[71]，これは2.3.2.においてODS-4を使用した際，親水性の高いホセチルやマレイン酸ヒドラジドが溶出した付近のモディファイヤー組成と同一である．CO_2 が超臨界流体の間は，移動相に親和性がある試料分子は固定相の疎水性相互作用を親水性相互作用よりも強く受ける．ゆえにジオキサカルブはイソプロカルブよりも先に溶出し，固定相よりも移

動相への親和性がはるかに高いブチレートやプロヒドロジャスモンは固定相とわずかに相互作用し溶出したと考えられる．メタノール分子の増加によって移動相の密度が変わり，CO_2 が亜臨界になった以降は第 2 章で考察したように，固定相表面付近では NP-LC 様の分配が起こり，移動相側では水素結合による分極の違いを認識しながら，ODS 基による疎水性相互作用が RP-LC のように作用していると考えられる．移動相中のメタノール組成が上昇することでアンモニウムイオンが増加し，最終的にイオン交換 LC に近い作用により塩基性農薬をはじめとした高極性化合物が固定相から解離し，溶出すると考察される．ゆえに本法は SFC および NP-LC，RP-LC の 3 法にわたる分離挙動を利用したものであり，それゆえに幅広い極性化合物を保持，溶出することが可能であったと考えられる．

3.4. 小括

本章において，第 2 章で構築した SFC に基づく残留農薬一斉分析法の拡張性および実用性を検証した．その結果，第 2 章で構築した SFC による農薬分析システムに基づき，幅広い極性に分布する 445 化合物が分離，検出できることを示し，当該システムが幅広い極性とバリエーションに富んだ農薬群の分析に適用可能であるという拡張性を示した．検討に使用した化合物は 506 の農薬とその代謝物からなり，114 の幅広い構造クラスに分類される．官能基は疎水性のアルキル側鎖をはじめ，カルボキシル基，アミド基，リン酸エステル，フェニル基，ウレア構造などの官能基の他，イミダゾール，アゾール，オキサゾールなどの複素環を基本骨格に有する化合物を含み, 多様性に富む. そのため通常 GC/MS および LC/MS が併用されており，誘導体化 GC 法やイオンペア LC 法を使用してもなおこれら 445 化合物全てを分析した例はない．これらが SFC を利用したただ一つのシステムで分析可能であり，さらに，第 2 章で検討したジクワットなども加えると未だかつてない幅広い極性化合物を一斉に分離することを可能とした．PDA 検出などの検討を経て，従来法では達成しえなかった 502 もの幅広い極性に広がる農薬とその代謝体が極性基内包型逆相カラムおよび CO_2 とギ酸アンモニウムを添加したメタノールのみのただ一つの移動相条件によって分析が可能であったことによって，本システムが十分に網羅的な残留農薬分析法の実現に資するものであることを示した. 4 級アンモニウム系の塩基性化合物メピコート (log*P* –3.55) や抗生物質であるバリダマイシン (log*P* –4.21) も Nexera UC-Q Exactive システムで検出が可能であった (保持時間; メピコート 11.65 分, バリダマイシン 10.44 分) ことから, 当該分析システムがジクワット以外の高親水性化合物にも適用可能であることを明らかとし，当該 SFC 分析システムがこれまでにないほど幅広い極性領域に分布した多種多様な農薬を一斉に分析可能

であることを示した.

また，さらに数多くの農薬を分析に供したことにより第 2 章で仮定した本法の分離挙動の機構が肯定され，さらに詳細な分離挙動が解析された．この分離挙動は SFC の移動相が CO_2 とギ酸アンモニウムを添加したメタノールであることが大きく関与しており，supercritical fluid chromatography，subcritical fluid chromatography が切り替わることで，NP-LC と RP-LC の相互作用が固定相において同時に起こる本手法はこれまでにない新しい分離挙動であると言える．この移動相条件は，SFC の利点を大いに生かしたものであり，幅広い極性化合物からなる農薬の一斉分析を可能とした大きな要因であった.

また，高分解能質量分析を検出器に採用した SFC/MS システムのシステム感度も一部の高ハロゲン化合物などを除き概ね良好であった．これは，HRMS の感度および選択性にも起因するが，ともに SFC を基盤とした当該システムの高分離に起因するところもあると考える．HRMS は試料分子イオンと農作物由来の夾雑イオンの質量電荷比のわずかな差をその高い質量分解能と質量精度によって測定し，区別することが可能であり，当該システムはより多くの化合物の分離および高感度の検出が可能であることを示した．農作物抽出液を用いた添加回収試験の結果により，未精製の粗抽出液に添加した 10 μg/L の 373 化合物が検出可能であったことから本システムが農作物のスクリーニング分析に特に有効なシステムであることが示された．高分解能質量分析により，MRM トランジションが同一となり得る農薬を精密質量に従って区別することが可能であったが，$SCCO_2$ への親和性が高く，本研究で示唆された当該システムの分離挙動では疎水性相互作用による疎水性官能基構造の認識能が不十分であったがゆえに分離できない構造異性体もあった．これらを区別するためには，移動相初期条件の維持時間を延ばすなどの対策が効果的と考えられるほか，化合物イオンのみ

ではなくそこから生じる開裂イオンを検出に用いることも有用であると考えられる．

また，第 2 章から分析対象化合物数を大幅に増加したことで検出器の適用極性範囲が一斉分析の障害となり得ることも明らかとなった．いずれの化合物もハロゲンを多く含む化合物構造をしている非極性化合物であるため，比較的穏やかとされる ESI 法では分子のイオン化が促進されなかったことが原因と考えられた．検討可能だった全ての化合物が PDA で検出されたことから，化合物の化学的特性によるイオン化効率の差が解消されることが SFC/MS による残留農薬一斉分析の実現への次の課題であると考えられる．

第4章　総括と展望

本研究では従来 GC および LC の複数のシステムの併用によって実施されてきた幅広い物理化学的特性を有する農薬の残留農薬分析をただ一つの移動相と固定相を用いた SFC によって分析可能であることを示し，SFC による網羅的な残留農薬分析法の可能性を検証した.

第 2 章では 17 種類の少数ながら化学構造の異なる幅広い極性の化合物を用い, SFC による残留農薬分析に有効な分離挙動の解析を, 様々な固定相のカラムをスクリーニングすることで行った. この結果, 極性基内包型逆相固定相が幅広い極性の化合物を一斉に分離可能な固定相として有効であると明らかにした. 農薬は様々な基準となる骨格とそこに結合する官能基の種類によりバリエーションに富んだ化学構造とそれに付随する様々な物理化学的特性を有するため, 固定相における相互作用は疎水性相互作用のみでも親水性相互作用のみでも LC 同様不十分であった．ゆえに低極性化合物も極性化合物も保持するようないわゆるミックスモードである極性基内包型逆相固定相を用いたところ，最も効果的な固定相であることが明らかとなり，本研究ではシラノール活性を残したことで静電的相互作用が働きやすかった ODS-EP を採用した．17 化合物の化学構造とスクリーニングに使用した固定相ごとの溶出挙動の差異を比較することで, 極性基内包型逆相固定相のシラノール基，ODS 基それぞれが認識する化学構造を推察した. さらに, 介された極性基によってシラノール基の水素結合が分析対象分子に作用することが抑制され，塩基性化合物はモディファイヤー組成の上昇とともに流路に増加するアンモニウムイオンとシラノール基に対して競合し, イオン交換作用によって解離するという分離挙動を仮説として提唱した．これは，極性基内包型逆相固定相と $SCCO_2$ にモディファイヤーであるメタノール組成を添加することで移動相極性が大幅に変化することを利用した SFC ならでは

の分離挙動であり同様の挙動はLCでは起こらない.

第3章では第2章で構築した極性基内包型逆相カラムとSFCに基づく分析システムの適用性と実用性を検証した．この結果，当該手法がスクリーニング分析に特に有効な手法であることが示唆されたことで，当該手法による残留農薬一斉分析法の可能性が示された．また，検討に用いた 502 の農薬と農薬代謝体全てがSFCによって分析可能であることが明らかとなったことで，SFCを利用した新しい網羅的残留農薬分析システムの実現が示唆された．さらに数多くの化合物を供し溶出挙動を観察した結果,第2章で仮定した分離挙動が肯定され，加えて，超臨界流体二酸化炭素の相変異が効果的に利用されたことにより，NP-LC，RP-LCが同時に起こる極性基内包型逆相カラムの利点が発揮され，そのことが幅広い極性化合物の一斉分析につながったことが示された．しかし，極性基内包型逆相固定相のシラノール基および挿入された極性基の親水性相互作用が作用する化学構造が同一であり，炭化水素からなる官能基の結合位置や構造異性に基づく異性体は，当該システムでは$SCCO_2$への親和性が高い一部の農薬ではODSによる疎水性相互作用による疎水性官能基の認識が弱いことも明らかとなった. これは本研究によって示唆された当該システムの分離挙動では, ODSによる疎水性相互作用における分配スピードが速く，移動度が大きくなったことに起因すると考えられる．しかし挙動の詳細が示唆されたことで，これを解決する手段として，移動相初期条件を保持する時間を拡張するなど，移動相の溶出力を下げ，クロマトグラフィーによる分離度を向上させる分析条件に変更することが有効であると考えられる.

また，有機ハロゲン農薬をはじめとする，ハロゲン原子が多く結合した農薬は須らく低感度，または検出できなかった．これは，これらの化合物にはESI法がイオン化法として適していないことを示唆した．従来はこのようなハロゲ

ン原子を多く含む化合物はEIのイオン化効率がESIを上回るためGCによって分析されている．近年では残留性や毒性を懸念し製造が禁止された有機ハロゲン農薬もあるが，まだ多くのハロゲン原子を含む農薬が現役で使用されているため，これら高ハロゲン化農薬をいかに高感度に検出するかが，SFCによる残留農薬一斉分析法の実現に向けた次なる課題である．近年Cappielloらのグループが EI-MS と LC をダイレクトに接続した新たな分析システム開発の報告をしている[90], [91]．充填型カラム SFC が登場するよりも以前，キャピラリーSFC が GC の延長として使用されていたころはキャピラリーSFC/EI-MS による農薬の分析なども報告がある[92]．充填型カラム SFC が主流となり，移動相に有機溶媒が使用されるが，SFC は LC に比べ移動相中の有機溶媒量が少ないため脱溶媒プロセスは LC と接続するよりも容易であると考えられ，SFC と EI-MS の接続はこれまでのどの方法よりも網羅的かつ高感度なシステムになり得る可能性がある．

以上のように本研究は従来達成しなかった幅広い極性化合物から成る農薬の一斉分析を可能とした初めての報告であり，加えて SFC のただ一つの分析条件で適用可能な極性範囲が想像以上に幅広いことを初めて示した報告となった．農薬というバリエーションに富んだ化学構造とそれに起因し幅広い物理化学的特性を有する化合物群を同一条件の SFC で測定することで，様々な化学構造に起因した SFC における分離特性に関する知見が集積された．これまで，SFC の分離特性に関する研究は，指標化合物を用いた移動相中のモディファイヤー組成が一定の条件下における固定相別の分離挙動の違い[76], [93]，固定相同一条件におけるモディファイヤー組成の違いに起因する分離挙動の違い[94]から推察される LSER モデルを用いた SFC システムの評価であった．しかしより実用的な条件下では，本研究のようにターゲットとなる試料分子の分子構造を基準と

する分離挙動の情報の蓄積が重要となる．分析化学において SFC がこれまで以上に幅広い用途における分離法として LC のように一般的に利用されれば, 様々な分子種毎の分離挙動が解析され, 利用の増加によって LC が様々な固定相の開発によって発展したように，SFC のクロマトグラフィーとしての更なる発展が見込まれる．

SFC の利用により酸性，塩基性の高極性農薬から疎水度の高い農薬までを一斉に分析可能な新規残留農薬一斉分析法の実現がすぐそこまで迫っている．そのための次なる課題も明らかとなったことで，残留農薬一斉分析法開発の研究の大きな一助となったと言える．環太平洋パートナーシップへの参加を表明したことで，今後段階的に輸入関税が引き下げられ国外から今まで以上に多くの農作物をはじめとした食品が輸入される．輸入される食品は検疫所において残留農薬や病原菌, その他汚染物質等の検査がなされているが, 輸入量に対する処理スピードの迅速さは水際対策には必須である．今後はさらに実用化を目指し，食品ごとの抽出，精製法などの前処理法の検討をする必要もあるが，本研究を源流とする SFC を用いた迅速かつ網羅性高い農薬分析法が今後の食品分析において有効な手法の一つに大いになり得ると言える．

また，SFC が従来利用されてきた疎水性化合物の領域から，極性化合物の領域までを分析対象とし得ることを示したことで，現在 SFC は水溶性ビタミンおよび疎水性ビタミンの一斉分析[76]や抱合体を含んだ胆汁酸の一斉分析[95]など農薬以外の様々な幅広い極性化合物から成る物質の一斉分析に利用されるようになった．本研究は残留農薬分析における有効な分析手法の前進に資するのみではなく，農薬分析以外の様々な生理学的分野に有効な分離手法として SFC の可能性を提言する成果であると言える．

本研究で明らかとなった SFC において極性基内包型逆相固定相を利用し，

移動相組成を大きく変化したことによって発生した分離挙動は，移動相の可変極性域をさらに高極性域まで進展することで糖やアミノ酸といった親水性代謝物の分離にも適用可能な手法である可能性を示した. CO_2 とメタノールからなる移動相を, CO_2 の代わりに水を加えることで水／メタノールからなる移動相へ変化し，極性をさらに向上させるような 3 液混合に近い移動相を作り出すことが可能となれば，脂質などの疎水性代謝物から糖やアミノ酸などの親水性代謝物までをたった 1 回の分析で検出可能なシステムが実現することとなり，医学，薬学，食物栄養学といったさらに幅広い生化学的な用途において大変有用な分析手法になると考えられる.

本研究は分析化学の発展に寄与するのみならず，分析化学が発展することで付随する生命科学的分野の発展にも大いに寄与する研究であると言える.

謝辞

本論文は，著者が大阪大学大学院工学研究科生命先端工学専攻において行った研究をまとめたものです.

本研究を遂行するにあたり，終始ご懇篤なるご指導とご鞭撻を賜りました大阪大学大学院工学研究科　福崎 英一郎教授に謹んで感謝いたします．本研究を進めるにあたり，懇切なるご指導ならびに日頃より貴重なご助言と叱咤激励のお言葉を頂きました九州大学医学部生体防御医学研究所付属トランスオミクス医学研究センター　馬場 健史教授に心より御礼申し上げます．また，本論文を精読頂き有用なご助言を賜りました本学　大政 健史教授ならびに藤山 和仁教授に心より感謝申し上げます．さらに，日頃より研究室生活全般にわたり暖かいご援助を賜りました本学　新間 秀一准教授，小野 比佐好助教に深く感謝するとともに，本研究を進めるにあたり，特に第三章において多大なるご助言とご指導を賜りました九州大学医学部生体防御医学研究所付属トランスオミクス医学研究センター　和泉 自泰准教授に心より御礼申し上げます.

また，第三章にて使用いたしました Q Exactive，および ExactFinder ソフトウェアの利用に関し，ご指導，ご助言頂きましたサーモフィッシャー株式会社濱坂 友子様に感謝の意を表します．本研究全般にわたり使用した農薬標準品および農作物サンプルの提供と有益なご助言を賜りました宮崎県総合農業試験場生産流通部，安藤 孝部長，酒井 美穂様に心より御礼申し上げます．また，超臨界流体クロマトグラフ装置を提供してくださいました株式会社島津製作所様，ならびに非売品も含め様々なカラムを提供してくださいましたジーエルサイエンス株式会社様に深く感謝いたします.

本研究を行うに際し，日ごろの研究室生活全般において多大なるご協力を賜りました当該研究室の諸先輩方，同輩，後輩ならびにスタッフの皆さまに心か

ら感謝いたします．中でも，松原 惇起博士（現京都大学医学部附属病院），内方崇人博士（現株式会社島津製作所），田口 歌織修士，山田 貴之修士，上野 真菜子学士には日頃より議論や助言をしていただくなど多大なるご協力を賜りました．

最後に，博士後期課程進学の機会を与え，常日頃より生活面や精神面を支えてくれた母はもちろん，弟，親族の皆さま，友人方無くして本研究の遂行は成し得なかったことを付記いたします．

引用文献

[1] H. Ota, “Historical development of pesticides in Japan,” *Japanese J. Pestic. Sci.*, vol. 38, no. 2, pp. 161–166, 2013.

[2] H. Staudinger and L. Ruzicka, “Insektentötende Stoffe II. Zur Konstitution der Chrysanthemum-monocarbonsäure und -dicarbonsäure,” *Helv. Chim. Acta*, vol. 7, no. 1, pp. 201–211, 1924.

[3] 大野信夫, “ピレスロイド殺虫剤,” 化学と生物, vol. 22, no. 9, pp. 669–671, 1984.

[4] D. Arlt, M. Jautelat, and R. Lantzsch, “Syntheses of pyrethroid acids,” *Angew. Chemie Int. Ed. English*, vol. 20, no. 9, pp. 703–722, Sep. 1981.

[5] J. E. Casida, “Pyrethrum flowers and pyrethroid insecticides,” *Environ. Health Perspect.*, vol. 34, no. February, pp. 189–202, Feb. 1980.

[6] P. W. Zimmerman, “Present status of plant hormones,” *Ind. Eng. Chem.*, vol. 35, no. 5, pp. 596–601, May 1943.

[7] A. A. Pomeransky and I. B. Khriplovich, “Equations of motion of spinning relativistic particle in external fields,” *Surv. High Energy Phys.*, vol. 14, no. 1–3, pp. 145–173, Jul. 1999.

[8] C. Macbean, Ed., *The Pesticide Manual*, 16th ed. Hampshire: British Crop Protection Council (BCPC), 2012.

[9] R. Carson, *Silent Spring*. Houghton Mifflin Harcourt, 2002.

[10] 食品中の残留農薬等 ｜厚生労働省

http://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/kenkou_iryou/shokuhin/zanryu/

[11] E. J. Agazzi, E. D. Peters, and F. R. Brooks, “Combustion techniques for determination of residues of highly chlorinated pesticides by total chlorine analysis,” *Anal. Chem.*, vol. 25, no. 2, pp. 237–240, Feb. 1953.

[12] J. Wagner, V. Wallace, and J. M. Lawrence, “Pesticide analysis, determination of captan,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 4, no. 12, pp. 1035–1038, Dec. 1956.

[13] E. P. Lichtenstein, S. D. Beck, and K. R. Schulz, “Pesticide analysis, colorimetric determination of lindane in soils and crops,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 4, no. 11, pp. 936–936, Nov. 1956.

[14] I. Hornstein, “Pesticide analysis, use of granulated zinc columns for determining chlorinated organic Insecticides,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 5, no. 1, pp. 37–39, Jan. 1957.

[15] J. A. Hudy and C. L. Dunn, “Pesticide residues, determination of organic chlorides and residues from chlorinated pesticides by combustion analysis,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 5, no. 5, pp. 351–354, May 1957.

[16] F. E. Ahmed, “Analyses of pesticides and their metabolites in foods and drinks,” *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 20, no. 11, pp. 649–661, 2001.

[17] D. M. Coulson, L. A. Cavanagh, and J. Stuart, “Pesticide analysis, gas chromatography of pesticides,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 7, no. 4, pp. 250–251, Apr. 1959.

[18] D. Barceló, “Environmental Protection Agency and other methods for the determination of priority pesticides and their transformation products in water,”

J. Chromatogr. A, vol. 643, no. 1–2, pp. 117–143, Jul. 1993.

[19] P. Klaffenbach and P. T. Holland, "Analysis of sulfonylurea herbicides by gas-liquid chromatography. 2. Determination of chlorsulfuron and metsulfuron-methyl in soil and water samples," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 41, no. 3, pp. 396–401, Mar. 1993.

[20] L. D. Betowski and T. L. Jones, "The analysis of organophosphorus pesticide samples by high-performance liquid chromatography/mass spectrometry and high-performance liquid chromatography/mass spectrometry/mass spectrometry," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 22, no. 12, pp. 1430–1434, Dec. 1988.

[21] A. J. Alpert, "Hydrophilic-interaction chromatography for the separation of peptides, nucleic acids and other polar compounds," *J. Chromatogr. A*, vol. 499, pp. 177–196, Jan. 1990.

[22] X. Esparza, E. Moyano, and M. T. Galceran, "Analysis of chlormequat and mepiquat by hydrophilic interaction chromatography coupled to tandem mass spectrometry in food samples," *J. Chromatogr. A*, vol. 1216, no. 20, pp. 4402–4406, May 2009.

[23] C. Hao, X. Zhao, D. Morse, P. Yang, V. Taguchi, and F. Morra, "Optimized liquid chromatography tandem mass spectrometry approach for the determination of diquat and paraquat herbicides.," *J. Chromatogr. A*, vol. 1304, pp. 169–76, Aug. 2013.

[24] M. Ibáñez, Ó. J. Pozo, J. V. Sancho, F. J. López, and F. Hernández, "Residue determination of glyphosate, glufosinate and aminomethylphosphonic acid in

water and soil samples by liquid chromatography coupled to electrospray tandem mass spectrometry," *J. Chromatogr. A*, vol. 1081, no. 2, pp. 145–155, Jul. 2005.

[25] J. H. Knox and R. A. Hartwick, "Mechanism of ion-pair liquid chromatography of amines, neutrals, zwitterions and acids using anionic hetaerons," *J. Chromatogr. A*, vol. 204, pp. 3–21, Jan. 1981.

[26] B. A. Bidlingmeyer, S. N. Deming, W. P. Price, B. Sachok, and M. Petrusek, "Retention mechamism for reversed-phase ion-pair liquid chromatography," *J. Chromatogr. A*, vol. 186, pp. 419–434, Dec. 1979.

[27] J. V. Sancho, M. Ibáñez, S. Grimalt, Ó. J. Pozo, and F. Hernández, "Residue determination of cyromazine and its metabolite melamine in chard samples by ion-pair liquid chromatography coupled to electrospray tandem mass spectrometry," *Anal. Chim. Acta*, vol. 530, no. 2, pp. 237–243, Feb. 2005.

[28] K. Wang, S. Chen, J. Hsu, S. Cheng, and C. Lee, "Simultaneous detection and quantitation of highly water-soluble herbicides in serum using ion-pair liquid chromatography–tandem mass spectrometry," *J. Chromatogr. B*, vol. 876, no. 2, pp. 211–218, Dec. 2008.

[29] J. Oh, J. Lee, S. Lee, and H. Shin, "Ultra-trace level determination of diquat and paraquat residues in surface and drinking water using ion-pair liquid chromatography with tandem mass spectrometry: A comparison of direct injection and solid-phase extraction methods," *J. Sep. Sci.*, vol. 37, no. 20, pp. 2900–2910, Oct. 2014.

[30] Y. Hanada, T. Tanizaki, M. Koga, H. Shiraishi, and M. Soma, "LC/MS studies

on characterization and determination of N,N'-ethylenebisdithiocarbamate fungicides in environmental water samples.," *Anal. Sci.*, vol. 18, no. 4, pp. 441–4, Apr. 2002.

[31] R. Castro, E. Moyano, and M. T. Galceran, "Determination of quaternary ammonium pesticides by liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry," *J. Chromatogr. A*, vol. 914, no. 1–2, pp. 111–121, Apr. 2001.

[32] S. Afrashtehfar and F. F. Cantwell, "Chromatographic retention mechanism of organic ions on a low-capacity ion exchange adsorbent," *Anal. Chem.*, vol. 54, no. 14, pp. 2422–2427, Dec. 1982.

[33] J. R. Startin, S. J. Hird, M. D. Sykes, J. C. Taylor, and a R. Hill, "Determination of residues of the plant growth regulator chlormequat in pears by ion-exchange high performance liquid chromatography-electrospray mass spectrometry.," *Analyst*, vol. 124, no. 7, pp. 1011–5, Jul. 1999.

[34] S. B. Mohsin, "Use of ion chromatography-electrospray mass spectrometry for the determination of ionic compounds in agricultural chemicals.," *J. Chromatogr. A*, vol. 884, no. 1–2, pp. 23–30, Jul. 2000.

[35] S. J. Lehotay, U. Koesukwiwat, H. van der Kamp, H. G. J. Mol, and N. Leepipatpiboon, "Qualitative aspects in the analysis of pesticide residues in fruits and vegetables using fast, Low-pressure gas chromatography−time-of-flight mass spectrometry," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 59, no. 14, pp. 7544–7556, Jul. 2011.

[36] D. G. Hayward, J. W. Wong, F. Shi, K. Zhang, N. S. Lee, A. L. DiBenedetto, and M. J. Hengel, "Multiresidue pesticide analysis of botanical dietary supplements

using salt-out acetonitrile extraction, solid-phase extraction cleanup column, and gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry.," *Anal. Chem.*, vol. 85, no. 9, pp. 4686–93, 2013.

[37] L. Alder, K. Greulich, G. Kempe, and B. Vieth, "Residue analysis of 500 high priority pesticides: better by GC-MS or LC-MS/MS?," *Mass Spectrom. Rev.*, vol. 25, no. 6, pp. 838–65, 2006.

[38] J. Wang, D. Leung, and W. Chow, "Applications of LC/ESI-MS/MS and UHPLC QqTOF MS for the determination of 148 pesticides in berries," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 58, no. 10, pp. 5904–5925, May 2010.

[39] K. Zhang, J. W. Wong, P. Yang, K. Tech, A. L. Dibenedetto, N. S. Lee, D. G. Hayward, C. M. Makovi, A. J. Krynitsky, K. Banerjee, L. Jao, S. Dasgupta, M. S. Smoker, R. Simonds, and A. Schreiber, "Multiresidue pesticide analysis of agricultural commodities using acetonitrile salt-out extraction, dispersive solid-phase sample clean-up, and high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 59, pp. 7636–7646, 2011.

[40] B. Gilbert-López, J. F. García-Reyes, A. R. Fernández-Alba, and A. Molina-Díaz, "Evaluation of two sample treatment methodologies for large-scale pesticide residue analysis in olive oil by fast liquid chromatography–electrospray mass spectrometry," *J. Chromatogr. A*, vol. 1217, no. 24, pp. 3736–3747, Jun. 2010.

[41] H. G. J. Mol, P. Zomer, and M. de Koning, "Qualitative aspects and validation of a screening method for pesticides in vegetables and fruits based on liquid chromatography coupled to full scan high resolution (Orbitrap) mass

spectrometry," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 403, no. 10, pp. 2891–2908, Jul. 2012.

[42] 化学工学会;超臨界流体部会, 超臨界流体入門, 1st ed. 小城武彦, 2008.

[43] A. Matsubara, T. Bamba, H. Ishida, E. Fukusaki, and K. Hirata, "Highly sensitive and accurate profiling of carotenoids by supercritical fluid chromatography coupled with mass spectrometry.," *J. Sep. Sci.*, vol. 32, no. 9, pp. 1459–64, May 2009.

[44] T. Bamba, N. Shimonishi, A. Matsubara, K. Hirata, Y. Nakazawa, A. Kobayashi, and E. Fukusaki, "High throughput and exhaustive analysis of diverse lipids by using supercritical fluid chromatography-mass spectrometry for metabolomics.," *J. Biosci. Bioeng.*, vol. 105, no. 5, pp. 460–9, May 2008.

[45] J. F. Deye, T. A. Berger, and A. G. Anderson, "Nile Red as a solvatochromic dye for measuring solvent strength in normal liquids and mixtures of normal liquids with supercritical and near critical fluids," *Anal. Chem.*, vol. 62, no. 6, pp. 615–622, Mar. 1990.

[46] H. T. Kalinoski, H. R. Udseth, B. W. Wright, and R. D. Smith, "Analytical applications of capillary supercritical fluid chromatography—mass spectrometry," *J. Chromatogr. A*, vol. 400, pp. 307–316, Jul. 1987.

[47] J. R. Wheeler and M. E. McNally, "Comparison of packed column and capillary column supercritical fluid chromatography and high-performance liquid chromatography using representative herbicides and pesticides as typical moderate polarity and molecular weight range molecules.," *J. Chromatogr.*, vol. 410, no. 2, pp. 343–53, Dec. 1987.

[48] M. E. P. McNally and J. R. Wheeler, “Supercritical fluid extraction coupled with supercritical fluid chromatography for the separation of sulfonylurea herbicides and their metabolites from complex matrices,” *J. Chromatogr. A*, vol. 435, pp. 63–71, Jan. 1988.

[49] R. J. Skelton, P. B. Farnsworth, K. E. Markides, and M. L. Lee, “Element-selective detection after supercritical fluid chromatography using a radio frequency plasma detector,” *Anal. Chem.*, vol. 61, no. 17, pp. 1815–1821, Sep. 1989.

[50] R. C. Wieboldt, K. D. Kempfert, D. W. Later, and E. R. Campbell, “Analysis of pyrethrins using capillary supercritical fluid chromatography and capillary gas chromatography with fourier transform infrared detection,” *J. High Resolut. Chromatogr.*, vol. 12, no. 2, pp. 106–111, Feb. 1989.

[51] C. West and E. Lesellier, “A unified classification of stationary phases for packed column supercritical fluid chromatography,” *J. Chromatogr. A*, vol. 1191, no. 1–2, pp. 21–39, 2008.

[52] P. A. Mourier, E. Eliot, M. H. Caude, R. H. Rosset, and A. G. Tambute, “Supercritical and subcritical fluid chromatography on a chiral stationary phase for the resolution of phosphine oxide enantiomers,” *Anal. Chem.*, vol. 57, no. 14, pp. 2819–2823, Dec. 1985.

[53] F. H. Cecilia Noguez, “Ab initio electronic circular dichroism of fullerenes, single-walled carbon nanotubes, and ligand-protected metal nanoparticles,” *Chirality*, vol. 26, no. May 2010, pp. 553–562, 2014.

[54] E. Lesellier and C. West, “The many faces of packed column supercritical fluid chromatography – A critical review,” *J. Chromatogr. A*, vol. 1382, pp. 2–46, Feb. 2015.

[55] H. Huang and E. D. Morgan, “Analysis of azadirachtin by supercritical-fluid chromatography,” *J. Chromatogr. A*, vol. 519, no. 1, pp. 137–143, Oct. 1990.

[56] Y. Nishikawa, “Application of supercritical fluid extraction/supercritical fluid chromatography to pesticide residue analysis.,” *Anal. Sci.*, vol. 7, no. 4, pp. 567–572, 1991.

[57] B. Murugaverl and K. J. Voorhees, “On-line supercritical fluid extraction/chromatography system for trace analysis of pesticides in soybean oil and rendered fats,” *J. Microcolumn Sep.*, vol. 3, no. 1, pp. 11–16, Jan. 1991.

[58] S. Ashraf, K. D. Bartle, A. A. Clifford, and R. Moulder, “Trace analysis of agrochemicals by supercritical fluid chromatography,” *J. High Resolut. Chromatogr.*, vol. 14, no. 1, pp. 29–32, Jan. 1991.

[59] Y. Nishikawa, “Supercritical fluid chromatographic separation of synthetic pyrethroids on packed columns and capillary columns.,” *Anal. Sci.*, vol. 8, no. 6, pp. 817–822, 1992.

[60] Y. Nishikawa, “Supercritical fluid chromatographic separation of organophosphorus pesticides on packed columns and capillary columns.,” *Anal. Sci.*, vol. 8, no. 5, pp. 681–686, 1992.

[61] L. K. Olson and J. A. Caruso, “Determination of halogenated compounds with supercritical fluid chromatography?microwave-induced plasma mass

spectrometry," *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 7, no. 6, p. 993, 1992.

[62] T. A. Berger, "High efficiency packed column supercritical fluid chromatography of sulfonylurea herbicides and metabolites from large water samples," *Chromatographia*, vol. 41, no. 3–4, pp. 133–140, Aug. 1995.

[63] T. A. Berger, "Feasibility of screening large aqueous samples for thermally unstable pesticides using high efficiency packed column supercritical fluid chromatography with multiple detectors," *Chromatographia*, vol. 41, no. 7–8, pp. 471–484, Oct. 1995.

[64] K. Dost, D. C. Jones, and G. Davidson, "Determination of sulfonamides by packed column supercritical fluid chromatography with atmospheric pressure chemical ionisation mass spectrometric detection," *Analyst*, vol. 125, no. 7, pp. 1243–1247, 2000.

[65] L. Toribio, M. J. del Nozal, J. L. Bernal, J. J. Jiménez, and M. L. Serna, "Packed-column supercritical fluid chromatography coupled with solid-phase extraction for the determination of organic microcontaminants in water.," *J. Chromatogr. A*, vol. 823, no. 1–2, pp. 163–70, Oct. 1998.

[66] J. G. J. Mol, B. N. Zegers, H. Lingeman, and U. A. T. Brinkman, "Packed-capillary supercritical fluid chromatography of pesticides using phosphorus-selective detection," *Chromatographia*, vol. 32, no. 5–6, pp. 203–210, Sep. 1991.

[67] T. Yarita, A. Nomura, Y. Horimoto, and J. Yamada, "Determination of Chlorinated Pesticides by Packed Column Supercritical Fluid Chromatography/Electron-Capture Detector," *Microchem. J.*, vol. 49, no. 2–3,

pp. 145–149, Apr. 1994.

[68] J. Zheng, J. D. Pinkston, P. H. Zoutendam, and L. T. Taylor, “Feasibility of supercritical fluid chromatography/mass spectrometry of polypeptides with up to 40-Mers,” *Anal. Chem.*, vol. 78, no. 5, pp. 1535–1545, Mar. 2006.

[69] K. J. Voorhees, A. A. Gharaibeh, and B. Murugaverl, “Integrated SFE/SFC/MS system for the analysis of pesticides in animal tissues,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 46, no. 6, pp. 2353–2359, Jun. 1998.

[70] C. Bicchi, C. Balbo, A. D’Amato, and O. Panero, “SFC-UV determination of diflubenzuron residues, teflubenzuron and triflumuron in apple and pear pulps for baby food,” *Chromatographia*, vol. 43, no. 7–8, pp. 439–443, Oct. 1996.

[71] N. M. Karayannis, A. H. Corwin, E. W. Baker, E. Klesper, and J. A. Walter, “Apparatus and materials for hyperpressure gas chromatography of nonvolatile compounds,” *Anal. Chem.*, vol. 40, no. 11, pp. 1736–1739, Sep. 1968.

[72] J. G. M. Janssen, P. J. Schoenmakers, and C. A. Cramers, “A fundamental study of the effects of modifiers in supercritical fluid chromatography,” *J. High Resolut. Chromatogr.*, vol. 12, no. 10, pp. 645–651, Oct. 1989.

[73] P. Vajda and G. Guiochon, “Modifier adsorption in supercritical fluid chromatography onto silica surface.,” *J. Chromatogr. A*, vol. 1305, pp. 293–9, 2013.

[74] T. A. Berger, “Separation of polar solutes by packed column supercritical fluid chromatography,” *J. Chromatogr. A*, vol. 785, no. 1–2, pp. 3–33, Oct. 1997.

[75] A. Grand-Guillaume Perrenoud, J. Boccard, J.-L. Veuthey, and D. Guillarme,

"Analysis of basic compounds by supercritical fluid chromatography: Attempts to improve peak shape and maintain mass spectrometry compatibility," *J. Chromatogr. A*, vol. 1262, pp. 205–213, Nov. 2012.

[76] K. Taguchi, E. Fukusaki, and T. Bamba, "Simultaneous analysis for water- and fat-soluble vitamins by a novel single chromatography technique unifying supercritical fluid chromatography and liquid chromatography," *J. Chromatogr. A*, vol. 1362, pp. 270–277, Oct. 2014.

[77] D. V. McCalley, "Comparison of the performance of conventional C18 phases with others of alternative functionality for the analysis of basic compounds by reversed-phase high-performance liquid chromatography," *J. Chromatogr. A*, vol. 844, no. 1–2, pp. 23–38, Jun. 1999.

[78] J. E. O'Gara, B. A. Alden, T. H. Walter, J. S. Petersen, C. L. Niederlaender, and U. D. Neue, "Simple preparation of a C8 HPLC stationary phase with an internal polar functional group," *Anal. Chem.*, vol. 67, no. 20, pp. 3809–3813, Oct. 1995.

[79] J. E. O'Gara, D. P. Walsh, C. H. P. Jr, B. A. Alden, E. S. P. Bouvier, P. C. Iraneta, M. Capparella, and T. H. Walter, "Embedded-Polar-Group Bonded Phases for High Performance Liquid Chromatography," *chromatgraphy*, vol. 19, no. 6, pp. 1–6, 2001.

[80] E. Lesellier, C. West, and A. Tchapla, "Classification of special octadecyl-bonded phases by the carotenoid test," *J. Chromatogr. A*, vol. 1111, no. 1, pp. 62–70, Apr. 2006.

[81] J. Layne, "Characterization and comparison of the chromatographic performance

of conventional, polar-embedded, and polar-endcapped reversed-phase liquid chromatography stationary phases.," *J. Chromatogr. A*, vol. 957, no. 2, pp. 149–64, May 2002.

[82] E. Lesellier, "Retention mechanisms in super/subcritical fluid chromatography on packed columns," *J. Chromatogr. A*, vol. 1216, no. 10, pp. 1881–1890, Mar. 2009.

[83] L. T. Taylor, "Packed column supercritical fluid chromatography of hydrophilic analytes via water-rich modifiers," *J. Chromatogr. A*, vol. 1250, pp. 196–204, 2012.

[84] P. Vajda and G. Guiochon, "Surface excess isotherms of organic solvent mixtures in a system made of liquid carbon dioxide and a silicagel surface," *J. Chromatogr. A*, vol. 1308, pp. 139–143, Sep. 2013.

[85] C. Moschet, A. Piazzoli, H. Singer, and J. Hollender, "Alleviating the reference standard dilemma using a systematic exact mass suspect screening approach with liquid chromatography-high resolution mass spectrometry," *Anal. Chem.*, vol. 85, no. 21, pp. 10312–10320, Nov. 2013.

[86] M. Anastassiades, S. J. Lehotay, D. Stajnbaher, and F. J. Schenck, "Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and 'dispersive solid-phase extraction' for the determination of pesticide residues in produce.," *J. AOAC Int.*, vol. 86, no. 2, pp. 412–31, 2003.

[87] A. Hercegová, M. Dömötörová, D. Kružlicová, and E. Matisová, "Comparison of sample preparation methods combined with fast gas chromatography – mass

spectrometry for ultratrace analysis of pesticide residues in baby food," *J. Sep. Sci.*, vol. 29, no. 8, pp. 1102–1109, May 2006.

[88] J. Fenn, M. Mann, and C. Meng, "Electrospray ionization for mass spectrometry of large biomolecules," *Science (80-.).*, vol. 246, no. 4926, pp. 64–71, Oct. 1989.

[89] S. W. C. Chung and B. L. S. Chen, "Determination of organochlorine pesticide residues in fatty foods: A critical review on the analytical methods and their testing capabilities," *J. Chromatogr. A*, vol. 1218, no. 33, pp. 5555–5567, 2011.

[90] A. Cappiello, G. Famiglini, F. Mangani, and P. Palma, "New trends in the application of electron ionization to liquid chromatography-mass spectrometry interfacing," *Mass Spectrom. Rev.*, vol. 20, no. 2, pp. 88–104, 2001.

[91] A. Cappiello, G. Famiglini, P. Palma, E. Pierini, V. Termopoli, and H. Trufelli, "Direct-EI in LC–MS: Towards a universal detector for small-molecule applications," *Mass Spectrom. Rev.*, vol. 230, pp. 1242–1255, 2010.

[92] B. Murugaverl, K. J. Voorhees, and S. J. DeLuca, "Utilization of a benchtop mass spectrometer with capillary supercritical fluid chromatography," *J. Chromatogr. A*, vol. 633, no. 1–2, pp. 195–205, Feb. 1993.

[93] C. West, M. A. Khalikova, E. Lesellier, and K. Héberger, "Sum of ranking differences to rank stationary phases used in packed column supercritical fluid chromatography," *J. Chromatogr. A*, vol. 1409, pp. 241–250, Aug. 2015.

[94] C. West and E. Lesellier, "Effects of mobile phase composition on retention and selectivity in achiral supercritical fluid chromatography," *J. Chromatogr. A*, vol. 1302, pp. 152–162, 2013.

[95] K. Taguchi, E. Fukusaki, and T. Bamba, “Simultaneous and rapid analysis of bile acids including conjugates by supercritical fluid chromatography coupled to tandem mass spectrometry,” *J. Chromatogr. A*, vol. 1299, pp. 103–109, 2013.

発表論文

本学位論文に関与する論文

1. Ishibashi, M. Ando, T. Sakai, M. Matsubara, A. Uchikata, T. Fukusaki, E. Bamba, T. High-throughput simultaneous analysis of pesticides by supercritical fluid chromatography/tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* **1266,** 143–148 (2012).

2. Ishibashi, M. Izumi, Y. Sakai, M. Ando, T. Fukusaki, E. Bamba, T. High-throughput simultaneous analysis of pesticides by supercritical fluid chromatography coupled with high-resolution mass spectrometry. *J. Agric. Food Chem.* **63,** 4457–4463 (2015).

その他の著作物

総説

1. 石橋愛実，安藤孝，酒井美穂，福崎英一郎，馬場健史，超臨界流体クロマトグラフィー/質量分析を用いた残留農薬分析手法の開発．*食品衛生学雑誌*, **54 (5)**, 339-343 (2013).

学会発表

本人氏名に下線，発表者名前に○

国際学会

1. ○Megumi Ishibashi, Takashi Ando, Miho Sakai, Atsuki Matsubara, Takato Uchikata, Eiichiro Fukusaki, Takeshi Bamba, "High-throughput simultaneous analysis of pesticide residues in food by supercritical fluid chromatography/tandem mass spectrometry", 19th IMSC, September 20, 2012

2. ○Megumi Ishibashi, Miho Sakai, Takashi Ando, Tomoko Hamasaka, Shigeru Sakamoto, Eiichiro Fukusaki, Takeshi Bamba, "High-throughput simultaneous analysis of pesticides by supercritical fluid chromatography/orbitrap mass spectrometry", 61st ASMS Conference on Mass Spectrometry，June 11, 2013

国内学会

1. ○石橋 愛実, 松原 惇起, 酒井 美穂, 安藤 孝, 福崎 英一郎, 馬場 健史,「SFC/MS/MS を用いた残留農薬分析方法の開発」,『第 6 回メタボロームシンポジウム』, 大阪，2011 年 10 月

2. ○石橋愛実，松原惇起，内方崇人，酒井美穂，安藤孝，福崎英一郎，馬場健史 ，「SFC-MS/MS を用いた残留農薬迅速一斉分析方法の開発」,『第 34 回農薬残留分析研究会』，高知，2011 年 11 月

3. ○石橋 愛実，松原 惇起，内方 崇人，酒井 美穂，安藤 孝，福崎 英一郎，馬場 健史，「超臨界流体クロマトグラフィータンデム質量分析を用いた単一観測システムによる残留農薬迅速一斉分析方法の開発」,『日本農芸化学

会 2012 年度大会』, 京都, 2012 年 3 月

4. ○石橋 愛実, 安藤 孝, 酒井 美穂, 松原 惇起, 内方 崇人, 福崎 英一郎, 馬場 健史,「超臨界流体クロマトグラフィー/質量分析を用いた残留農薬迅速一斉分析方法の開発」,『第 64 回生物工学会大会』, 神戸, 2012 年 10 月

5. ○石橋愛実, 松原惇起, 内方崇人, 酒井美穂, 安藤孝, 福崎英一郎, 馬場健史 ,「SFC-MS/MS を用いた残留農薬迅速一斉分析方法の開発」,『第 35 回農薬残留分析研究会』, 奈良, 2012 年 11 月

6. 石橋 愛実, 酒井 美穂, 安藤 孝, 濱坂 友子, 坂本 茂, 福崎 英一郎, ○馬場 健史,「超臨界流体クロマトグラフ-Orbitrap 質量分析計を用いた農薬一斉分析法の開発」,『日本農芸化学会 2013 年度大会』, 仙台, 2013 年 3 月

7. ○和泉 自泰, 石橋 愛実, 安藤 孝, 酒井 美穂, 福崎 英一郎, 馬場 健史,「超臨界クロマトグラフィー質量分析を用いた残留農薬の迅速一斉分析法の開発」,『第 61 回質量分析総合討論会』, つくば, 2013 年 9 月

8. ○和泉 自泰, 石橋 愛実, 安藤 孝, 酒井 美穂, 福崎 英一郎, 馬場 健史,「超臨界クロマトグラフィー質量分析を用いたハイスループット農薬一斉分析法の開発」,『第 65 回日本生物工学会大会』, 広島, 2013 年 9 月

9. ○石橋 愛実, 和泉 自泰, 酒井 美穂, 安藤 孝, 濱坂 友子, 福崎 英一郎, 馬場 健史,「超臨界流体クロマトグラフ-オービトラップ質量分析を用いた残留農薬一斉分析法の開発」,『第 62 回質量分析総合討論会』, 吹田, 2014 年 5 月

巻末資料

巻末資料表 1　第 3 章分析対象 (506 化合物) バリデーション結果 (発表論文 2 より許可を得て転載)

	Stock No. for method development	Pesticide name	Molecular formula	Log*P*[d]	Theoretical exact mass	Selected ion	Observed mass (*m/z*)	RT (min)	RSD of RT (%)	Lowest detection limit (mg/L)	Highest detection limit (mg/L)	RSD of peak area at lowest detection limit (%)	Liniarity (R^2)
1	17	1-Naphthylacetic acid	$C_{12}H_{10}O_2$	–0.02	186.0681	$(M+NH_4)^+$	204.1014	5.57	1.6	20.00	200	13.9	0.9990
2	7	2- (1-Naphthyl) acetamide	$C_{12}H_{11}NO$	1.58	185.0841	$(M+H)^+$	186.0910	5.26	0.7	0.05	200	18.1	0.9920
3	8	2,3,5-Trimethacarb	$C_{11}H_{15}NO_2$	2.55	193.1103	$(M+NH_4)^+$	211.1437	1.89	5.2	10.00	100	23.5	0.9948
4	17	2,4-D （2,4-PA）	$C_8H_6Cl_2O_3$	–0.75	219.9694	n.d.							
5	6	2,6-Dichlorobenzamide	$C_7H_5Cl_2NO$	0.38	188.9748	$(M+H)^+$	189.9821	5.91	1.3	0.10	1000	19.3	0.9912
6	8	3,4,5-Trimethacarb	$C_{11}H_{15}NO_2$	2.55	193.1103	$(M+NH_4)^+$	211.1437	2.06	7.3	20.00	100	21.3	0.9819
7	17	4-Chlorophenoxyacetic acid	$C_8H_7ClO_3$	2.52	186.0084	n.d.							
8	15	Abamectin B1a	$C_{48}H_{72}O_{14}$	–4.4	873.1000	$(M+NH_4)^+$	890.5251	7.06	0.4	2.00	500	15.1	0.9994
9	10	Acephate	$C_4H_{10}NO_3PS$	–0.85	183.0119	$(M+H)^+$	184.0191	1.14	1.4	0.20	500	17.4	0.9902
10	11	Acequinocyl	$C_{24}H_{32}O_4$	6.2	384.2301	n.d.							
11	11	Acequinocyl hydroxy	$C_{22}H_{30}O_3$		342.2195	n.d.							
12	7	Acetamiprid	$C_{10}H_{11}ClN_4$	0.8	222.0672	$(M+H)^+$	223.0740	4.30	1.3	0.02	200	10.0	0.9936
13	4	Acetochlor	$C_{14}H_{20}ClNO_2$	4.14	269.1183	$(M+H)^+$	270.1263	1.29	5.2	2.00	500	11.5	0.9917
14	10	Acibenzolar acid	$C_7H_4N_2O_2S$	3.1	179.9994	$(M–H)^-$	178.9913	10.63	0.6	0.05	100	17.2	0.9972
15	10	Acibenzolar-S-methyl	$C_8H_6N_2OS_2$	3.1	209.9922	$(M+H)^+$	210.9999	4.22	1.2	10.00	1000	15.3	0.9984
16	17	Acifluorfen	$C_{14}H_7ClF_3NO_5$	1.19	360.9965	$(M–H)^-$	359.9883	7.38	0.6	0.10	500	23.6	0.9935
17	2	Acrinathrin	$C_{26}H_{21}F_6NO_5$	5.6	541.1324	$(M+NH_4)^+$	559.1658	1.25	1.4	0.10	500	12.8	0.9946
18	2	Alachlor	$C_{14}H_{20}ClNO_2$	3.09	269.1183	$(M+H)^+$	270.1253	1.36	2.6	1.00	1000	14.5	0.9925
19	8	Aldicarb	$C_7H_{14}N_2O_2S$	–0.57	190.0776	$(M+NH_4)^+$	208.1109	1.23	14.7	200.00	1000	15.2	0.9931
20	13	Aldoxycarb/Aldicarb sulfone	$C_7H_{14}N_2O_4S$	–0.57	222.0674	$(M+NH_4)^+$	240.1016	1.45	2.1	0.02	200	23.0	0.9901
21	3	Allethrin	$C_{19}H_{26}O_3$	4.96	302.1882	$(M+H)^+$	303.1952	1.05	2.3	1.00	1000	14.5	0.9978
22	4	Allidochlor	$C_8H_{12}ClNO$	1.83	173.0607	$(M+H)^+$	174.0685	1.01	0.8	0.50	1000	20.1	0.9907
23	5	Ametryn	$C_9H_{17}N_5S$	2.63	227.1205	$(M+H)^+$	228.1275	2.67	6.5	1.00	500	12.0	0.9966
24	8	Aminocarb	$C_{11}H_{16}N_2O_2$	1.9	208.1212	$(M+H)^+$	209.1282	2.59	3.8	0.05	100	16.3	0.9994

	Stock No. for method development	Pesticide name	Molecular formula	Log*P*[d]	Theoretical exact mass	Selected ion	Observed mass (*m/z*)	RT (min)	RSD of RT (%)	Lowest detection limit (mg/L)	Highest detection limit (mg/L)	RSD of peak area at lowest detection limit (%)	Liniarity (R^2)
25	6	Amitraz	$C_{19}H_{23}N_3$	5.5	293.1892	$(M+H)^+$	294.1965	5.00	1.1	0.50	1000	18.9	0.9948
26	1	Anilofos	$C_{13}H_{19}ClNO_3PS_2$	3.81	367.0233	$(M+H)^+$	368.0290	2.38	1.4	0.02	500	17.4	0.9968
27	14	Aramite	$C_{15}H_{23}ClO_4S$	4.82	334.1006	$(M+NH_4)^+$	352.1333	1.71	4.5	0.02	200	18.5	0.9921
28	2	Atrazine	$C_8H_{14}ClN_5$	2.5	215.0938	$(M+H)^+$	216.1008	2.54	2.1	0.02	200	24.2	0.9933
29	2	Azaconazole	$C_{12}H_{11}Cl_2N_3O_2$	2.17	299.0228	$(M+H)^+$	300.0298	2.69	2.4	0.05	200	10.0	0.9938
30	14	Azafenidin	$C_{15}H_{13}Cl_2N_3O_2$	2.7	337.0385	$(M+H)^+$	338.0452	4.47	2.1	5.00	200	10.3	0.9929
31	6	Azamethiphos	$C_9H_{10}ClN_2O_5PS$	1.05	323.9737	$(M+H)^+$	324.9807	1.70	4.9	0.02	20	15.8	0.9972
32	16	Azimsulfuron	$C_{13}H_{16}N_{10}O_5S$	0.043	424.1026	$(M+H)^+$	425.1091	5.17	0.7	0.20	200	4.9	0.9983
33	6	Azinphos ethyl	$C_{12}H_{16}N_3O_3PS_2$	3.18	345.0371	$(M+H)^+$	346.0441	3.55	2.5	0.20	200	18.7	0.9965
34	13	Azinphos methyl	$C_{10}H_{12}N_3O_3PS_2$	2.96	317.0058	$(M+H)^+$	318.0135	3.99	0.6	0.20	1000	20.7	0.9984
35	2	Azoxystrobin	$C_{22}H_{17}N_3O_5$	2.5	403.1168	$(M+H)^+$	404.1236	3.90	1.2	0.05	200	24.9	0.9923
36	4	Benalaxyl	$C_{20}H_{23}NO_3$	3.54	325.1678	$(M+H)^+$	326.1758	1.65	1.3	0.05	200	14.5	0.9959
37	8	Bendiocarb	$C_{11}H_{13}NO_4$	1.7	223.0845	$(M+H)^+$	224.0919	2.71	4.4	0.10	1000	10.5	0.9971
38	2	Benfluralin	$C_{13}H_{16}F_3N_3O_4$	5.29	335.1093	$(M+NH_4)^+$	353.1438	3.53	1.9	5.00	500	11.7	0.9983
39	8	Benfuracarb	$C_{20}H_{30}N_2O_5S$	4.22	410.1875	$(M+NH_4)^+$	428.2209	1.65	11.4	20.00	200	17.1	0.9995
40	6	Benfuresate	$C_{12}H_{16}O_4S$	2.41	256.0769	$(M+NH_4)^+$	274.1108	1.19	3.6	1.00	1000	16.6	0.9985
41	7	Benoxacor	$C_{11}H_{11}Cl_2NO_2$	2.6	259.0167	$(M+H)^+$	260.0235	1.74	0.9	2.00	1000	12.4	0.9975
42	9	Bensulfuron methyl	$C_{16}H_{18}N_4O_7S$	0.79	410.0896	$(M+H)^+$	411.0971	4.84	0.6	0.05	1000	12.8	0.9938
43	11	Benzobicyclon	$C_{22}H_{19}ClO_4S_2$	3.1	446.0413	$(M+H)^+$	447.0477	6.68	1.4	0.50	200	17.6	0.9952
44	10	Benzobicyclon metabolite	$C_{16}H_{15}ClO_5S$		354.0329	n.d.							
45	12	Benzofenap	$C_{22}H_{20}Cl_2N_2O_3$	4.69	430.0851	$(M+H)^+$	431.0907	4.18	0.6	0.05	100	20.3	0.9948
46	5	Lindane (ganma-HCH)	$C_6H_6Cl_6$	3.82	288	n.d.							
	5	BHC (alpha-HCH)	$C_6H_6Cl_6$	3.82	287.8601	n.d.							
	5	BHC (beta-HCH)	$C_6H_6Cl_6$	3.82	287.8601	n.d.							
	5	BHC (delta-HCH)	$C_6H_6Cl_6$	3.82	287.8601	n.d.							
47	5	Bifenazate	$C_{17}H_{20}N_2O_3$	3.4	300.1474	$(M+H)^+$	301.1544	4.58	3.7	1.00	20	6.3	0.9959
48	2	Bifenox	$C_{14}H_9Cl_2NO_5$	4.5	340.9858	$(M+NH_4)^+$	359.0189	3.64	1.2	2.00	500	10.3	0.9940

	Stock No. for method development	Pesticide name	Molecular formula	Log*P*[d]	Theoretical exact mass	Selected ion	Observed mass (*m/z*)	RT (min)	RSD of RT (%)	Lowest detection limit (mg/L)	Highest detection limit (mg/L)	RSD of peak area at lowest detection limit (%)	Liniarity (R^2)
49	2	Bifenthrin	$C_{23}H_{22}ClF_3O_2$	6.6	422.1260	$(M+NH_4)^+$	440.1596	2.32	1.7	0.20	200	19.1	0.9975
50	5	Biphenyl	$C_{12}H_{10}$	3.88	154.0783	$(M+H)^+$	155.0854	3.46	0.9	200.00	1000	15.0	0.9907
51	5	Bitertanol	$C_{20}H_{23}N_3O_2$	4.04	337.1790	$(M+H)^+$	338.1861	4.12	6.1	1.00	1000	4.8	0.9935
52	13	Boscalid	$C_{18}H_{12}Cl_2N_2O$	2.96	342.0327	$(M+H)^+$	343.0404	6.42	0.3	0.20	200	5.3	0.9989
53	5	Bromacil	$C_9H_{13}BrN_2O_2$	1.88	260.0160	$(M+H)^+$	261.0232	3.36	5.4	20.00	1000	7.4	0.9981
54	2	Bromobutide	$C_{15}H_{22}BrNO$	3.48	311.0885	$(M+H)^+$	312.0954	2.53	1.8	1.00	500	13.7	0.9930
55	5	Bromoconazole (isomer 1)	$C_{13}H_{12}BrCl_2N_3O$	3.24	374.9541	$(M+H)^+$	375.9610	3.03	1.0	1.00	1000	5.3	0.9910
	5	Bromoconazole (isomer 2)	$C_{13}H_{12}BrCl_2N_3O$	3.24	374.9541	$(M+H)^+$	375.9612	3.78	7.9				
56	7	Bromophos ethyl	$C_{10}H_{12}BrCl_2O_3PS$	6.15	391.8805	$(M+H)^+$	392.8872	2.37	0.9	100.00	1000	17.7	0.9997
57	2	Bromophos methyl	$C_8H_8BrCl_2O_3PS$	5.21	363.8492	n.d.							
58	2	Bromopropylate	$C_{17}H_{16}Br_2O_3$	5.4	425.9466	n.d.							
59	17	Bromoxynil	$C_7H_3Br_2NO$	1.04	274.8581	$(M–H)^–$	273.8502	11.82	0.2	0.10	1000	18.5	0.9949
60	3	Bupirimate	$C_{13}H_{24}N_4O_3S$	3.9	316.1569	$(M+H)^+$	317.1637	1.53	2.9	0.05	1000	17.3	0.9962
61	2	Buprofezin	$C_{16}H_{23}N_3OS$	4.93	305.1562	$(M+H)^+$	306.1631	2.48	2.0	0.05	1000	15.1	0.9940
62	4	Butachlor	$C_{17}H_{26}ClNO_2$	4.5	311.1652	$(M+H)^+$	312.1732	1.43	1.0	0.05	500	15.2	0.9910
63	14	Butafenacil	$C_{20}H_{18}ClF_3N_2O_6$	3.2	474.0806	$(M+NH_4)^+$	492.1130	1.23	3.7	0.10	200	17.6	0.9916
64	1	Butamifos	$C_{13}H_{21}N_2O_4PS$	4.62	332.0960	$(M+H)^+$	333.1020	1.83	3.1	0.20	1000	13.2	0.9967
65	8	Butocarboxim	$C_7H_{14}N_2O_2S$	1.1	190.0776	$(M+NH_4)^+$	208.1109	3.06	4.5	10.00	100	16.3	0.9870
66	8	Butocarboxim sulfoxide	$C_7H_{14}N_2O_3S$		206.0725	$(M+H)^+$	207.0796	1.41	7.1	0.10	200	11.3	0.9903
67	6	Butylate	$C_{11}H_{23}NOS$	4.1	217.1500	$(M+H)^+$	218.1574	0.98	3.1	2.00	1000	8.3	0.9970
68	1	Cadusafos	$C_{10}H_{23}O_2PS_2$	3.85	270.0877	$(M+H)^+$	271.0940	0.99	1.1	0.20	1000	7.1	0.9947
69	2	Cafenstrole	$C_{16}H_{22}N_4O_3S$	3.21	350.1413	$(M+H)^+$	351.1481	3.52	1.5	1.00	50	17.5	0.9993
70	5	Captafol	$C_{10}H_9Cl_4NO_2S$	3.8	346.9108	n.d.							
71	5	Captan	$C_9H_8Cl_3NO_2S$	2.8	298.9341	n.d.							
72	13	Carbaryl	$C_{12}H_{11}NO_2$	1.85	201.0790	$(M+H)^+$	202.0866	4.92	0.5	0.10	200	16.1	0.9980
73	10	Carbendazim	$C_9H_9N_3O_2$	1.51	191.0695	$(M+H)^+$	192.0766	4.20	2.1	0.20	100	12.6	0.9906
74	6	Carbetamide	$C_{12}H_{16}N_2O_3$	1.78	236.1161	$(M+H)^+$	237.1233	3.83	3.8	0.10	200	11.7	0.9982

	Stock No. for method development	Pesticide name	Molecular formula	Log*P*[d]	Theoretical exact mass	Selected ion	Observed mass (*m/z*)	RT (min)	RSD of RT (%)	Lowest detection limit (mg/L)	Highest detection limit (mg/L)	RSD of peak area at lowest detection limit (%)	Liniarity (R^2)
75	8	Carbofuran	$C_{12}H_{15}NO_3$	1.52	221.1052	$(M+H)^+$	222.1127	1.89	4.7	0.10	1000	13.8	0.9996
76	8	Carbofuran-3-hydroxy	$C_{12}H_{15}NO_4$	1.45	237.1001	$(M+H)^+$	238.1079	3.67	4.0	10.00	500	13.1	0.9972
77	3	Carbophenothion	$C_{11}H_{16}ClO_2PS_3$	4.75	341.9739	$(M+H)^+$	342.9812	3.45	1.9	200.00	1000	25.7	0.9946
78	8	Carbosulfan	$C_{20}H_{32}N_2O_3S$	5.4	412.2032	n.d.							
79	7	Carboxine	$C_{12}H_{13}NO_2S$	2.3	235.0667	$(M+H)^+$	236.0735	4.66	0.8	0.05	200	18.3	0.9942
80	4	Carfentrazone-ethyl	$C_{15}H_{14}Cl_2F_3N_3O_3$	3.36	411.0364	$(M+NH_4)^+$	429.0712	1.09	0.7	0.05	20	17.2	0.9949
81	10	Carpropamid	$C_{15}H_{18}Cl_3NO$	4.25	333.0454	$(M+HCOO)^-$	378.0435	4.05	1.9	2.00	1000	6.2	0.9952
82	5	Chinomethionate	$C_{10}H_6N_2OS_2$	3.78	233.9922	$(M+H)^+$	234.9992	4.62	0.4	500.00	1000	8.1	
83	6	Chlomethoxynil (chlomethoxyfen)	$C_{13}H_9Cl_2NO_4$	3.34	312.9909	$(M+H)^+$	313.9982	4.75	0.3	50.00	1000	15.8	0.9972
84	7	Chlorbenside	$C_{13}H_{10}Cl_2S$	5.59	267.9880	$(M+CH_3COO)^-$	327.0008	8.00	0.4	100.00	1000	45.6	0.9910
85	7	Chlorbufam (BIPC)	$C_{11}H_{10}ClNO_2$	3.02	223.0400	$(M+H)^+$	224.0470	5.29	0.5	50.00	1000	9.5	0.9973
86	7	Chlorethoxyphos	$C_6H_{11}Cl_4O_3PS$	4.59	333.8921	n.d.							
87	2	Chlorfenapyr	$C_{15}H_{11}BrClF_3N_2O$	4.83	405.9695	$(M+NH_4)^+$	424.0028	2.25	2.3	20.00	200	17.2	0.9931
88	2	Chlorfenson	$C_{12}H_8Cl_2O_3S$	4.21	301.9571	n.d.							
89	1	Chlorfenvinphos	$C_{12}H_{14}Cl_3O_4P$	4.22	357.9695	$(M+H)^+$	358.9754	1.26	1.1	0.10	1000	17.6	0.9926
90	11	Chlorfluazuron	$C_{20}H_9Cl_3F_5N_3O_3$	5.9	538.9630	$(M+H)^+$	539.9692	6.15	1.3	5.00	200	23.1	0.9966
91	12	Chloridazon	$C_{10}H_8ClN_3O$	1.19	221.0356	$(M+H)^+$	222.0429	8.30	0.3	0.10	100	11.6	0.9968
92	16	Chlorimuron ethyl	$C_{15}H_{15}ClN_4O_6S$	0.11	414.0401	$(M+H)^+$	415.0466	5.76	0.5	0.10	200	24.7	0.9980
93	6	Chlormefos	$C_5H_{12}ClO_2PS_2$	3.04	233.9705	$(M+H)^+$	234.9779	1.27	0.6	100.00	1000	13.9	0.9966
94	4	Chlorobenzilate	$C_{16}H_{14}Cl_2O_3$	4.58	324.0320	n.d.							
95	7	Chloroneb	$C_8H_8Cl_2O_2$	3.58	205.9901	$(M+HCOO)^-$	250.9889	6.73	0.5	5.00	1000	21.0	0.9946
96	3	Chlorothal dimethyl	$C_{10}H_6Cl_4O_4$	4.28	329.9020	$(M+HCOO)^-$	374.8998	5.88	0.5	1000.00		23.6	
97	5	Chlorothalonil	$C_8Cl_4N_2$	2.92	263.8816	n.d.							
98	12	Chloroxuron	$C_{15}H_{15}ClN_2O_2$	3.4	290.0822	$(M-H)^-$	289.0728	6.25	0.3	200.00	1000	21.6	0.9298
99	2	Chlorpropham	$C_{10}H_{12}ClNO_2$	3.79	213.0557	n.d.							
100	5	Chlorpropylate	$C_{17}H_{16}Cl_2O_3$	4.41	338.0477	$(M+Na)^+$	361.0366	2.87	6.2	20.00	500	10.0	0.9971
101	1	Chlorpyriphos	$C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$	4.7	348.9263	$(M+H)^+$	349.9326	1.89	4.9	5.00	500	11.9	0.9976

	Stock No. for method development	Pesticide name	Molecular formula	Log*P* [d]	Theoretical exact mass	Selected ion	Observed mass (*m/z*)	RT (min)	RSD of RT (%)	Lowest detection limit (mg/L)	Highest detection limit (mg/L)	RSD of peak area at lowest detection limit (%)	Liniarity (R^2)
102	1	Chlorpyriphos methyl	$C_7H_7Cl_3NO_3PS$	4.24	320.8950	$(M+H)^+$	321.9011	1.96	0.7	10.00	1000	18.0	0.9996
103	16	Chlorsulfuron	$C_{12}H_{12}ClN_5O_4S$	–0.99	357.0299	$(M+H)^+$	358.0365	5.98	1.0	0.50	200	16.2	0.9971
104	6	Chlorthiophos (isomers mix)	$C_{11}H_{15}Cl_2O_3PS_2$	4.34	359.9577	$(M+H)^+$	360.9649	3.36	2.6	5.00	1000	24.0	0.9984
105	7	Chlozolinate	$C_{13}H_{11}Cl_2NO_5$	3.15	331.0014	$(M+H)^+$	332.0083	2.93	2.1	50.00	1000	6.2	0.9936
106	14	Chromafenozide	$C_{24}H_{30}N_2O_3$	2.7	394.2256	$(M+H)^+$	395.2322	5.33	1.4	2.00	500	9.7	0.9920
107	7	Cinidon-ethyl	$C_{19}H_{17}Cl_2NO_4$	4.51	393.0535	$(M+NH_4)^+$	411.0863	3.80	1.1	1.00	1000	18.3	0.9935
108	6	Cinmethylin	$C_{18}H_{26}O_2$	3.84	274.1933	$(M+NH_4)^+$	292.2270	1.66	0.6	2.00	1000	16.7	0.9908
109	9	Cinosulfuron	$C_{15}H_{19}N_5O_7S$	2.04	413.1005	$(M+H)^+$	414.1081	5.40	0.5	0.05	1000	14.0	0.9928
110	16	Clodinafop acid	$C_{14}H_{11}ClFNO_4$	–0.44	311.0361	$(M+H)^+$	312.0431	6.28	1.0	1.00	200	9.7	0.9989
111	5	Clofentezine	$C_{14}H_8Cl_2N_4$	4.1	302.0126	$(M+H)^+$	303.0198	5.54	4.9	1.00	1000	19.2	0.9973
112	7	Clomazone	$C_{12}H_{14}ClNO_2$	2.5	239.0713	$(M+H)^+$	240.0781	1.27	0.9	0.50	1000	12.4	0.9961
113	2	Clomeprop	$C_{16}H_{15}Cl_2NO_2$	4.8	323.0480	$(M+H)^+$	324.0549	4.48	0.8	0.50	1000	7.9	0.9926
114	17	Cloprop	$C_9H_9ClO_3$	2.39	200.0240	n.d.							
115	13	Cloquintocet mexyl	$C_{18}H_{22}ClNO_3$	5.2	335.1288	$(M+H)^+$	336.1367	2.72	2.2	50.00	200	10.5	0.9942
116	16	Cloransulam-methyl	$C_{15}H_{13}ClFN_5O_5S$	–0.365	429.0310	$(M+H)^+$	430.0376	5.54	0.8	0.20	200	10.3	0.9964
117	6	Clothianidin	$C_6H_8ClN_5O_2S$	0.7	249.0087	$(M+H)^+$	250.0160	7.33	1.1	0.20	200	7.3	0.9938
118	5	CNP (Chlornitrofen)	$C_{12}H_6Cl_3NO_3$	5.09	316.9413	n.d.							
119	6	Crimidine	$C_7H_{10}ClN_3$	1.31	171.0563	$(M+H)^+$	172.0636	1.95	2.8	1.00	1000	5.8	0.9967
120	10	Cumyluron	$C_{17}H_{19}ClN_2O$	2.61	302.1186	$(M+HCOO)^-$	347.1169	5.24	0.5	0.50	1000	15.8	0.9940
121	2	Cyanazin	$C_9H_{13}ClN_6$	2.1	240.0890	$(M+H)^+$	241.0960	3.45	1.6	0.10	500	19.6	0.9921
122	3	Cyanofenphos (CYP)	$C_{15}H_{14}NO_2PS$	2.65	303.0483	$(M+H)^+$	304.0558	2.85	4.0	20.00	500	20.9	0.9995
123	1	Cyanophos	$C_9H_{10}NO_3PS$	2.65	243.0119	$(M+H)^+$	244.0184	3.95	0.5	50.00	1000	18.5	0.9997
124	13	Cyazofamid	$C_{13}H_{13}ClN_4O_2S$	3.2	324.0448	$(M+H)^+$	325.0525	3.66	0.8	0.10	1000	19.9	0.9958
125	17	Cyclanilide	$C_{11}H_9Cl_2NO_3$	3.25	272.9960	$(M+H)^+$	271.9880	10.64	0.2	0.02	500	4.1	0.9911
126	15	Cycloate	$C_{11}H_{21}NOS$	3.88	215.1344	$(M+H)^+$	216.1415	1.30	1.6	0.20	500	11.1	0.9958
127	13	Cycloprothrin	$C_{26}H_{21}Cl_2NO_4$	4.19	481.0848	$(M+NH_4)^+$	499.1194	4.57	1.1	1.00	200	9.6	0.9967
128	9	Cyclosulfamuron	$C_{17}H_{19}N_5O_6S$	1.41	421.1056	$(M+H)^+$	422.1131	7.09	0.3	0.05	100	20.2	0.9937

	Stock No. for method development	Pesticide name	Molecular formula	Log*P*[d]	Theoretical exact mass	Selected ion	Observed mass (*m/z*)	RT (min)	RSD of RT (%)	Lowest detection limit (mg/L)	Highest detection limit (mg/L)	RSD of peak area at lowest detection limit (%)	Liniarity (R^2)
129	14	Cyflufenamid	$C_{20}H_{17}F_5N_2O_2$	4.7	412.1210	$(M+H)^+$	413.1274	1.44	4.6	0.10	500	4.2	0.9939
130	2	Cyfluthrin (isomer 1)	$C_{22}H_{18}Cl_2FNO_3$	6	433.0648	$(M+NH_4)^+$	451.0982	3.00	2.2	2.00	500	22.4	0.9956
	2	Cyfluthrin (isomer 2)	$C_{22}H_{18}Cl_2FNO_3$	5.9	433.0648	$(M+NH_4)^+$	451.0982	3.10	1.8				
131	2	Cyhalofop butyl	$C_{20}H_{20}FNO_4$	3.31	357.1376	n.d.							
132	3	Cyhalothrin (Lambda)	$C_{23}H_{19}ClF_3NO_3$	7	449.1006	$(M+NH_4)^+$	467.1339	1.71	4.2	0.50	1000	19.8	0.9923
133	3	Cypermethrin (isomer 1)	$C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$	6.94	415.0742	$(M+NH_4)^+$	433.1080	3.38	4.6	20.00	1000	17.9	0.9914
	3	Cypermethrin (isomer 2)	$C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$	4.7	415.0742	$(M+NH_4)^+$	433.1080	3.52	3.8				
134	4	Cyproconazole	$C_{15}H_{18}ClN_3O$	3.1	291.1138	$(M+H)^+$	292.1218	3.83	0.9	0.50	100	18.2	0.9943
135	4	Cyprodinil	$C_{14}H_{15}N_3$	4	225.1266	$(M+H)^+$	226.1345	4.84	0.6	0.50	500	24.0	0.9974
136	4	DCIP	$C_6H_{12}Cl_2O$	2.14	170.0265	n.d.							
137	2	Deltamethrin	$C_{22}H_{19}Br_2NO_3$	4.6	502.9732	$(M+NH_4)^+$	521.0068	4.75	0.9	1.00	1000	14.0	0.9938
138	3	Demeton-s-Methyl	$C_6H_{15}O_3PS_2$	1.32	230.0200	$(M+H)^+$	231.0274	1.18	3.3	200.00	1000	20.2	0.9948
139	4	Desmedipham	$C_{16}H_{16}N_2O_4$	3.39	300.1110	$(M+NH_4)^+$	318.1457	8.06	0.5	0.05	100	20.1	0.9923
140	6	Dialifos	$C_{14}H_{17}ClNO_4PS_2$	3.8	393.0025	$(M+H)^+$	394.0094	2.81	4.0	0.20	200	11.3	0.9957
141	15	Di-allate	$C_{10}H_{17}Cl_2NOS$	3.29	269.0408	$(M+H)^+$	270.0476	1.33	0.9	2.00	1000	17.5	0.9987
142	1	Diazinon	$C_{12}H_{21}N_2O_3PS$	3.3	304.1011	$(M+H)^+$	305.1073	1.08	4.7	1.00	500	22.2	0.9964
143	3	Dichlobenil	$C_7H_3Cl_2N$	2.7	170.9643	n.d.							
144	1	Dichlofenthion	$C_{10}H_{13}Cl_2O_3PS$	5.27	313.9700	$(M+H)^+$	314.9760	1.67	2.9	100.00	1000	19.7	0.9908
145	5	Dichlofluanid	$C_9H_{11}Cl_2FN_2O_2S_2$	3.7	331.9623	$(M+H)^+$	332.9693	1.73	6.7	2.00	200	16.7	0.9906
146	5	Dichlofluanid metabolite	$C_8H_{12}N_2O_2S$		200.0620	$(M+H)^+$	201.0691	3.21	6.5	0.05	20	8.5	0.9944
147	2	Dichloran	$C_6H_4Cl_2N_2O_2$	2.8	205.9650	$(M–H)^-$	204.9575	6.27	0.4	100.00	1000	13.3	0.9922
148	17	Dichlorprop racemate	$C_9H_8Cl_2O_3$	1.11	233.9851	$(M–H)^-$	232.9770	6.81	0.7	0.20	50	6.1	0.9951
149	1	Dichlorvos	$C_4H_7Cl_2O_4P$	1.9	219.9459	$(M+H)^+$	220.9524	0.88	0.8	1.00	1000	24.1	0.9985
150	2	Diclobutrazol (isomer 1)	$C_{15}H_{19}Cl_2N_3O$	3.8	327.0905	$(M+H)^+$	328.0973	2.93	1.7	0.05	500	15.0	0.9920
	2	Diclobutrazol (isomer 2)	$C_{15}H_{19}Cl_2N_3O$	3.8	327.0905	$(M+H)^+$	328.0975	4.91	1.3				
151	5	Diclocymet	$C_{15}H_{18}Cl_2N_2O$	3.97	312.0796	$(M+H)^+$	313.0865	2.97	5.1	0.05	20	14.9	0.9957
152	7	Diclofop methyl	$C_{16}H_{14}Cl_2O_4$	4.58	340.0269	$(M+NH_4)^+$	358.0599	2.27	1.4	0.10	200	3.2	0.9943

	Stock No. for method development	Pesticide name	Molecular formula	Log*P* [d]	Theoretical exact mass	Selected ion	Observed mass (*m/z*)	RT (min)	RSD of RT (%)	Lowest detection limit (mg/L)	Highest detection limit (mg/L)	RSD of peak area at lowest detection limit (%)	Liniarity (R^2)
153	9	Diclomezine	$C_{11}H_8Cl_2N_2O$	2.65	254.0014	$(M+H)^+$	255.0090	7.16	0.3	2.00	1000	10.5	0.9977
154	16	Diclosulam	$C_{13}H_{10}Cl_2FN_5O_3S$	0.85	404.9865	$(M+H)^+$	405.9930	7.31	0.8	0.50	500	17.3	0.9903
155	3	Dicrotophos	$C_8H_{16}NO_5P$	–0.5	237.0766	$(M+H)^+$	238.0836	0.82	2.0	0.05	1000	11.1	0.9969
156	4	Diethofencarb	$C_{14}H_{21}NO_4$	3.02	267.1471	$(M+H)^+$	268.1550	1.90	2.2	0.05	200	13.5	0.9909
157	2	Difenoconazole	$C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_3$	4.4	405.0647	$(M+H)^+$	406.0715	4.21	1.1	0.50	200	21.4	0.9971
158	14	Diflubenzuron	$C_{14}H_9ClF_2N_2O_2$	3.8	310.0321	$(M+H)^+$	311.0387	5.02	1.5	0.50	500	21.9	0.9980
159	3	Diflufenican	$C_{19}H_{11}F_5N_2O_2$	4.2	394.0741	$(M-H)^-$	393.0674	1.83	4.3	0.10	1000	24.3	0.9943
160	4	Dimepiperate	$C_{15}H_{21}NOS$	4.02	263.1344	$(M+H)^+$	264.1423	2.27	4.1	2.00	500	16.9	0.9948
161	4	Dimethametryn	$C_{11}H_{21}N_5S$	3.8	255.1518	$(M+H)^+$	256.1596	2.98	1.4	0.05	200	16.1	0.9956
162	4	Dimethenamid	$C_{12}H_{18}ClNO_2S$	2.15	275.0747	$(M+H)^+$	276.0827	1.31	1.0	0.20	500	18.3	0.9927
163	2	Dimethipin	$C_6H_{10}O_4S_2$	–0.17	210.0021	$(M-H)^-$	208.9946	1.49	2.4	50.00	200	21.6	0.9992
164	10	Dimethirimol	$C_{11}H_{19}N_3O$	1.9	209.1528	$(M+H)^+$	210.1605	1.86	7.7	0.02	200	10.9	0.9982
165	1	Dimethoate	$C_5H_{12}NO_3PS_2$	0.704	228.9996	$(M+H)^+$	230.0061	2.51	3.2	0.10	500	24.8	0.9919
166	6	Dimethomorph	$C_{21}H_{22}ClNO_4$	2.7	387.1237	$(M+H)^+$	388.1307	3.71	3.7	0.10	200	18.4	0.9970
167	1	Dimethylvinphos	$C_{10}H_{10}Cl_3O_4P$	3.12	329.9382	$(M+H)^+$	330.9443	1.36	3.8	0.10	500	13.7	0.9986
168	6	Diniconazol	$C_{15}H_{17}Cl_2N_3O$	4.3	325.0749	$(M+H)^+$	326.0820	3.87	2.7	0.10	200	13.5	0.9900
169	8	Dioxacarb	$C_{11}H_{13}NO_4$	0.67	223.0845	$(M+H)^+$	224.0919	1.68	3.7	0.50	1000	12.5	0.9963
170	6	Dioxathion	$C_{12}H_{26}O_6P_2S_4$	3.45	456.0088	$(M+NH_4)^+$	474.0425	2.12	2.9	0.50	500	23.3	0.9941
171	4	Diphenamid	$C_{16}H_{17}NO$	2.17	239.1310	$(M+H)^+$	240.1389	2.17	2.4	0.05	200	20.9	0.9932
172	4	Diphenylamine	$C_{12}H_{11}N$	3.5	169.0891	$(M+H)^+$	170.0969	4.92	1.2	2.00	500	23.2	0.9913
173	3	Disulfoton	$C_8H_{19}O_2PS_3$	3.95	274.0285	n.d.							
174	7	Disulfoton sulfone	$C_8H_{19}O_4PS_3$	1.9	306.0183	$(M+H)^+$	307.0248	1.18	1.0	0.02	200	18.1	0.9912
175	6	Ditalimfos	$C_{12}H_{14}NO_4PS$	3.2	299.0381	$(M+H)^+$	300.0453	1.69	0.9	0.10	1000	19.3	0.9952
176	2	Dithiopyr	$C_{15}H_{16}F_5NO_2S_2$	4.75	401.0543	$(M+H)^+$	402.0612	1.07	1.4	5.00	1000	17.6	0.9949
177	13	Diuron	$C_9H_{10}Cl_2N_2O$	2.85	232.0170	$(M+H)^+$	233.0238	6.01	0.3	0.10	200	9.4	0.9990
178	10	DMP/Tepraloxydim metabolite	$C_{12}H_{20}O_5$		244.1311	n.d.							
179	11	Dymuron	$C_{17}H_{20}N_2O$	2.7	268.1576	$(M+H)^+$	269.1643	5.62	1.2	0.05	20	15.4	0.9914

	Stock No. for method development	Pesticide name	Molecular formula	Log*P*[d]	Theoretical exact mass	Selected ion	Observed mass (*m/z*)	RT (min)	RSD of RT (%)	Lowest detection limit (mg/L)	Highest detection limit (mg/L)	RSD of peak area at lowest detection limit (%)	Liniarity (R^2)
180	1	Edifenphos	$C_{14}H_{15}O_2PS_2$	3.83	310.0251	$(M+H)^+$	311.0312	3.26	1.3	0.02	1000	13.8	0.9919
181	2	Endosulfan (alpha-Endosulfan)	$C_9H_6Cl_6O_3S$	4.74	403.8169	n.d.							
	2	Endosulfan (beta-Endosulfan)	$C_9H_6Cl_6O_3S$	4.79	403.8169	n.d.							
182	7	Endosulfan sulfate	$C_9H_6Cl_6O_4S$	3.66	419.8118	$(M–H)^–$	418.8037	4.28	0.8	1.00	200	19.4	0.9974
183	1	EPN	$C_{14}H_{14}NO_4PS$	5.02	323.0381	$(M+NH_4)^+$	341.0706	1.80	4.2	0.02	20	17.6	0.9941
184	7	Epoxiconazole	$C_{17}H_{13}ClFN_3O$	3.33	329.0731	$(M+H)^+$	330.0798	3.81	1.0	5.00	1000	11.7	0.9983
185	6	EPTC	$C_9H_{19}NOS$	3.2	189.1187	$(M+H)^+$	190.1261	1.00	3.1	2.00	1000	15.0	0.9974
186	4	Esprocarb	$C_{15}H_{23}NOS$	4.6	265.1500	$(M+H)^+$	266.1579	1.59	0.9	0.20	500	19.0	0.9936
187	3	Ethalfluralin	$C_{13}H_{14}F_3N_3O_4$	5.11	333.0936	n.d.							
188	16	Ethametsulfuron-methyl	$C_{15}H_{18}N_6O_6S$	–0.28	410.1009	$(M+H)^+$	411.1073	6.71	0.4	0.05	200	20.5	0.9968
189	8	Ethiofencarb	$C_{11}H_{15}NO_2S$	2.04	225.0824	$(M+H)^+$	226.0897	2.91	4.7	0.50	500	17.2	0.9986
190	1	Ethion	$C_9H_{22}O_4P_2S_4$	4.28	383.9876	$(M+H)^+$	384.9932	1.70	6.7	1.00	10	13.2	0.9973
191	7	Ethofumesate	$C_{13}H_{18}O_5S$	2.7	285.0892	$(M+NH_4)^+$	304.1207	1.17	1.0	0.20	200	20.8	0.9970
192	1	Ethoprophos	$C_8H_{19}O_2PS_2$	3.59	242.0564	$(M+H)^+$	243.0628	1.01	1.3	0.50	1000	8.7	0.9994
193	11	Ethoxyquin	$C_{14}H_{19}NO$	3.39	217.1467	$(M+H)^+$	218.1535	2.20	6.6	0.50	200	10.7	0.9994
194	16	Ethoxysulfuron	$C_{15}H_{18}N_4O_7S$	0.004	398.0896	$(M+H)^+$	399.0963	5.89	1.0	0.10	200	20.4	0.9973
195	6	Ethylchlozate	$C_{11}H_{11}ClN_2O_2$	2.5	238.0509	$(M+H)^+$	239.0581	4.39	2.0	0.05	1000	14.6	0.9905
196	4	Etobenzanid	$C_{16}H_{15}Cl_2NO_3$	4.3	339.0429	$(M+H)^+$	340.0509	4.98	0.4	0.10	100	16.4	0.9918
197	4	Etobenzanid metabolite	$C_{10}H_{12}O_4$		196.0736	$(M–H)^–$	195.0663	3.16	2.2	20.00	500	18.6	0.9930
198	4	Etofenprox	$C_{25}H_{28}O_3$	6.9	376.2038	$(M+NH_4)^+$	394.2385	4.74	0.4	0.05	500	14.2	0.9915
199	4	Etoxazole	$C_{21}H_{23}F_2NO_2$	5.59	359.1697	$(M+H)^+$	360.1777	1.97	10.7	0.05	200	11.8	0.9953
200	4	Etoxazole metabolite	$C_{21}H_{25}F_2NO_3$ (-HCl)		377.1803	n.d.							
201	3	Etridiazol	$C_5H_5Cl_3N_2OS$	3.37	245.9188	$(M+H)^+$	246.9263	1.55	6.0	500.00		27.7	
202	1	Etrimfos	$C_{10}H_{17}N_2O_4PS$	3.3	292.0647	$(M+H)^+$	293.0708	1.21	3.7	2.00	50	5.7	0.9980
203	5	Famoxadone	$C_{22}H_{18}N_2O_4$	4.65	374.1267	$(M+NH_4)^+$	392.1602	6.59	0.3	1.00	1000	16.0	0.9936
204	7	Fenamidone	$C_{17}H_{17}N_3OS$	2.8	311.1092	$(M+H)^+$	312.1158	5.04	0.8	0.02	200	17.0	0.9933
205	1	Fenamiphos	$C_{13}H_{22}NO_3PS$	3.3	303.1058	$(M+H)^+$	304.1120	1.55	3.7	0.02	500	18.1	0.9846

	Stock No. for method development	Pesticide name	Molecular formula	Log*P*[d]	Theoretical exact mass	Selected ion	Observed mass (*m/z*)	RT (min)	RSD of RT (%)	Lowest detection limit (mg/L)	Highest detection limit (mg/L)	RSD of peak area at lowest detection limit (%)	Liniarity (R^2)
206	2	Fenarimol	$C_{17}H_{12}Cl_2N_2O$	3.69	330.0327	$(M+H)^+$	331.0396	5.48	0.7	0.20	200	16.4	0.9978
207	5	Fenbuconazole	$C_{19}H_{17}ClN_4$	3.23	336.1142	$(M+H)^+$	337.1213	3.75	3.3	0.10	50	21.9	0.9984
208	10	Fenbutatin oxide	$C_{60}H_{78}OSn_2$	5.2	1052.7000	n.d.							
209	2	Fenchlorphos	$C_8H_8Cl_3O_3PS$	4.88	319.8997	n.d.							
210	9	Fenhexamid	$C_{14}H_{17}Cl_2NO_2$	3.51	301.0636	$(M+H)^+$	302.0712	7.38	0.3	0.20	1000	17.7	0.9956
211	1	Fenitrothion	$C_9H_{12}NO_5PS$	3.43	277.0174	$(M+H)^+$	278.0238	1.50	3.4	20.00	500	23.1	0.9999
212	13	Fenobucarb	$C_{12}H_{17}NO_2$	2.67	207.1259	$(M+H)^+$	208.1335	1.81	2.0	0.10	200	15.0	0.9963
213	4	Fenothiocarb	$C_{13}H_{19}NO_2S$	3.51	253.1137	$(M+H)^+$	254.1215	2.12	1.5	0.10	200	22.2	0.9975
214	4	Fenoxanil	$C_{15}H_{18}Cl_2N_2O_2$	3.53	328.0745	$(M+H)^+$	329.0825	1.87	1.7	0.05	20	17.7	0.9931
215	5	Fenoxaprop-ethyl	$C_{18}H_{16}ClNO_5$	4.58	361.0717	$(M+H)^+$	362.0788	2.05	2.4	0.02	20	21.2	0.9958
216	4	Fenoxycarb	$C_{17}H_{19}NO_4$	4.07	301.1314	$(M+H)^+$	302.1394	3.69	2.7	0.05	500	23.2	0.9952
217	2	Fenpropathrin	$C_{22}H_{23}NO_3$	6	349.1678	$(M+NH_4)^+$	367.2012	2.19	1.9	0.10	200	7.3	0.9915
218	6	Fenpropimorf	$C_{20}H_{33}NO$	4.1	303.2562	$(M+H)^+$	304.2633	1.56	0.9	0.05	200	16.8	0.9957
219	13	Fenpyroximate (*E*)	$C_{24}H_{27}N_3O_4$	5.01	421.2002	$(M+H)^+$	422.2078	3.37	1.6	0.10	50	17.0	0.9914
	13	Fenpyroximate (*Z*)	$C_{24}H_{27}N_3O_4$	5.01	421.2002	$(M+H)^+$	422.2077	2.74	2.1				
220	1	Fensulfothion	$C_{11}H_{17}O_4PS_2$	2.23	308.0306	$(M+H)^+$	309.0367	1.48	4.3	0.02	500	18.7	0.9848
221	1	Fenthion	$C_{10}H_{15}O_3PS_2$	4.84	278.0200	$(M+H)^+$	279.0262	2.08	1.9	5.00	1000	6.8	0.9995
222	11	Fentrazamide	$C_{16}H_{20}ClN_5O_2$	3.6	349.1306	$(M+H)^+$	350.1376	2.88	7.0	1.00	20	7.3	0.9938
223	2	Fenvalerate	$C_{25}H_{22}ClNO_3$	5.01	419.1288	$(M+NH_4)^+$	437.1623	3.85	1.8	2.00	1000	24.5	0.9913
223	6	Esfenvalerate	$C_{25}H_{22}ClNO_3$	6.24	419.1288	$(M+NH_4)^+$	437.1623	3.79	1.7	0.50	200	12.5	0.9915
224	6	Ferimzone (*E* or *Z* isomer)	$C_{15}H_{18}N_4$	2.89	254.1531	$(M+H)^+$	255.1603	1.56	7.7	0.02	200	8.2	0.9901
	6	Ferimzone (*E* or *Z* isomer)	$C_{15}H_{18}N_4$	2.89	254.1531	$(M+H)^+$	255.1603	2.46	6.6				
225	2	Fipronil	$C_{12}H_4Cl_2F_6N_4OS$	4	437.2000	$(M+NH_4)^+$	453.9722	1.99	3.2	0.50	200	6.3	0.9903
226	7	Flamprop methyl	$C_{17}H_{15}ClFNO_3$	3	335.0725	$(M+H)^+$	336.0790	1.26	0.8	0.20	50	16.1	0.9948
227	9	Flazasulfuron	$C_{13}H_{12}F_3N_5O_5S$	–0.06	407.0511	$(M+H)^+$	408.0586	4.96	0.6	0.05	100	12.2	0.9940
228	16	Florasuram	$C_{12}H_8F_3N_5O_3S$	–1.22	359.0300	$(M+H)^+$	360.0366	6.50	0.8	0.20	200	11.2	0.9908
229	3	Fluacrypyrim	$C_{20}H_{21}F_3N_2O_5$	4.51	426.1403	$(M+H)^+$	427.1468	1.13	2.2	0.50	1000	17.7	0.9957

	Stock No. for method development	Pesticide name	Molecular formula	Log*P*[d]	Theoretical exact mass	Selected ion	Observed mass (*m/z*)	RT (min)	RSD of RT (%)	Lowest detection limit (mg/L)	Highest detection limit (mg/L)	RSD of peak area at lowest detection limit (%)	Liniarity (R^2)
230	9	Fluazifop	$C_{15}H_{12}F_3NO_4$	3.18	327.0718	$(M+H)^+$	328.0795	4.61	0.8	0.20	1000	16.8	0.9956
231	11	Fluazinam	$C_{13}H_4Cl_2F_6N_4O_4$	4.03	463.9514	$(M–H)^–$	462.9443	1.25	5.3	0.05	200	12.0	0.9917
232	2	Flucythrinate	$C_{26}H_{23}F_2NO_4$	4.74	451.1595	$(M+NH_4)^+$	469.1930	2.65	2.1	0.20	50	11.5	0.9915
233	5	Fludioxonil	$C_{12}H_6F_2N_2O_2$	4.12	248.0397	$(M+NH_4)^+$	266.0733	6.07	1.9	0.20	50	18.5	0.9954
234	13	Flufenacet	$C_{14}H_{13}F_4N_3O_2S$	3.2	363.0665	$(M+H)^+$	364.0741	0.98	0.9	0.10	200	9.9	0.9960
235	13	Flufenoxuron	$C_{21}H_{11}ClF_6N_2O_3$	4	488.0362	$(M+H)^+$	489.0427	5.05	0.5	0.50	200	20.0	0.9992
236	7	Flufenpyr-ethyl	$C_{16}H_{13}ClF_4N_2O_4$	2.99	408.0500	$(M+NH_4)^+$	426.0828	0.99	1.6	0.05	50	19.4	0.9927
237	16	Flumetsulam	$C_{12}H_9F_2N_5O_2S$	–0.68	325.0445	$(M+H)^+$	326.0512	7.59	0.4	0.10	200	20.3	0.9964
238	7	Flumiclorac pentyl	$C_{21}H_{23}ClFNO_5$	4.99	423.1249	$(M+NH_4)^+$	441.1577	1.79	1.2	0.02	50	19.7	0.9942
239	4	Flumioxazin	$C_{19}H_{15}FN_2O_4$	2.55	354.1016	$(M+H)^+$	355.1099	3.16	1.6	1.00	200	8.0	0.9947
240	2	Fluquinconazole	$C_{16}H_8Cl_2FN_5O$	3.24	375.0090	$(M+H)^+$	376.0160	4.20	1.8	5.00	200	21.9	0.9934
241	13	Fluridon	$C_{19}H_{14}F_3NO$	1.87	329.1027	$(M+H)^+$	330.1105	5.78	0.4	0.02	200	16.3	0.9932
242	17	Fluroxypyr	$C_7H_5Cl_2FN_2O_3$	–1.24	253.9661	$(M+H)^+$	252.9580	10.36	0.3	2.00	100	13.2	0.9905
243	4	Flusilazole	$C_{16}H_{15}F_2N_3Si$	3.74	315.1003	$(M+H)^+$	316.1084	1.80	1.9	0.05	200	21.0	0.9951
244	4	Flusilazole metabolite	$C_{13}H_{12}F_2OSi$		250.0625	n.d.							
245	6	Fluthiacet-methyl	$C_{15}H_{15}ClFN_3O_3S_2$	3.77	403.0227	$(M+H)^+$	404.0296	4.90	1.3	0.10	200	13.8	0.9940
246	2	Flutoranil	$C_{17}H_{16}F_3NO_2$	3.17	323.1133	$(M+H)^+$	324.1207	4.07	1.4	0.05	500	17.1	0.9929
247	7	Flutriafol	$C_{16}H_{13}F_2N_3O$	2.3	301.1027	$(M+H)^+$	302.1091	1.93	1.6	0.20	100	6.0	0.9949
248	2	Fluvalinate	$C_{26}H_{22}ClF_3N_2O_3$	4.26	502.1271	$(M+H)^+$	503.1340	3.26	3.4	1.00	1000	9.8	0.9932
249	5	Folpet	$C_9H_4Cl_3NO_2S$	3.11	294.9028	n.d.							
250	17	Fomesafen	$C_{15}H_{10}ClF_3N_2O_6S$	3.4	437.9900	$(M–H)^–$	436.9816	7.46	0.8	2.00	500	18.8	0.9987
251	1	Fonofos	$C_{10}H_{15}OPS_2$	3.9	246.0302	$(M+H)^+$	247.0366	2.11	0.9	2.00	1000	17.8	0.9998
252	9	Foramsulfuron	$C_{17}H_{20}N_6O_7S$	–0.78	452.1114	$(M+H)^+$	453.1190	6.72	0.3	0.20	1000	20.7	0.9970
253	16	Forchlorfenuron	$C_{12}H_{10}ClN_3O$	3.2	247.0512	$(M+H)^+$	248.0582	10.36	0.2	0.05	200	22.1	0.9942
254	3	Formothion	$C_6H_{12}NO_4PS_2$	1.48	256.9945	n.d.							
255	1	Fosthiazate	$C_9H_{18}NO_3PS_2$	1.68	283.0466	$(M+H)^+$	284.0528	1.21	1.2	0.02	500	16.1	0.9939
256	2	Fthalide	$C_8H_2Cl_4O_2$	3.17	269.8809	n.d.							

	Stock No. for method development	Pesticide name	Molecular formula	Log*P*[d]	Theoretical exact mass	Selected ion	Observed mass (*m/z*)	RT (min)	RSD of RT (%)	Lowest detection limit (mg/L)	Highest detection limit (mg/L)	RSD of peak area at lowest detection limit (%)	Liniarity (R^2)
257	14	Furametpyr	$C_{17}H_{20}ClN_3O_2$	2.36	333.1244	$(M+H)^+$	334.1310	3.56	2.7	5.00	500	7.3	0.9974
258	5	Furametpyr metabolite	$C_{17}H_{20}ClN_3O_3$		349.1193	$(M–H)^–$	348.1128	1.64	7.6	20.00	1000	34.8	0.9816
259	14	Furathiocarb	$C_{18}H_{26}N_2O_5S$	4.6	382.1562	$(M+H)^+$	383.1625	1.66	5.7	2.00	200	6.9	0.9919
260	7	Furilazole	$C_{11}H_{13}Cl_2NO_3$	2.12	277.0273	$(M+H)^+$	278.0343	1.44	0.8	50.00	1000	23.4	0.9905
261	17	Gibberellic acid	$C_{19}H_{22}O_6$	0.2	346.1416	n.d.							
262	2	Halfenprox	$C_{24}H_{23}BrF_2O_3$	7.7	476.0799	$(M+NH_4)^+$	494.1134	4.28	0.9	0.50	1000	15.6	0.9918
263	9	Halosulfuron methyl	$C_{13}H_{15}ClN_6O_7S$	–0.0186	434.0411	$(M+H)^+$	435.0487	4.96	0.8	0.20	100	12.0	0.9951
264	16	Haloxyfop	$C_{15}H_{11}ClF_3NO_4$	0.27	361.0329	$(M+H)^+$	362.0394	4.78	1.0	0.50	200	17.7	0.9933
265	5	Hexaconazol	$C_{14}H_{17}Cl_2N_3O$	3.9	313.0749	$(M+H)^+$	314.0827	2.35	3.3	0.05	20	12.0	0.9948
266	15	Hexaflumuron	$C_{16}H_8Cl_2F_6N_2O_3$	5.64	459.9816	$(M+H)^+$	460.9886	4.96	0.5	50.00	500	13.5	0.9956
267	7	Hexazinone	$C_{12}H_{20}N_4O_2$	1.2	252.1586	$(M+H)^+$	253.1654	1.53	0.9	0.02	20	6.9	0.9956
268	13	Hexythiazox	$C_{17}H_{21}ClN_2O_2S$	2.75	352.1012	$(M+H)^+$	353.1089	3.57	0.8	1.00	200	18.2	0.9989
269	6	Hymexazol	$C_4H_5NO_2$	0.48	99.0320	$(M+H)^+$	100.0397	1.28	0.6	50.00	1000	19.5	0.9946
270	11	Imazalil	$C_{14}H_{14}Cl_2N_2O$	3.82	296.0483	$(M+H)^+$	297.0555	2.61	2.8	0.05	200	12.8	0.9901
271	7	Imazamethabenz-methyl	$C_{16}H_{20}N_2O_3$	1.54	288.1474	$(M+H)^+$	289.1542	1.25	1.0	0.02	50	4.6	0.9965
272	16	Imazaquin	$C_{17}H_{17}N_3O_3$	0.34	311.1270	$(M+H)^+$	312.1337	6.29	0.8	0.02	200	22.1	0.9956
273	9	Imazosulfuron	$C_{14}H_{13}ClN_6O_5S$	1.59	412.0357	$(M+H)^+$	413.0432	6.76	0.4	0.10	100	18.3	0.9952
274	7	Imibenconazol desbenzyl type	$C_{10}H_8Cl_2N_4O$		270.0075	$(M+H)^+$	271.0142	4.24	1.0	0.20	50	8.0	0.9916
275	7	Imibenconazole	$C_{17}H_{13}Cl_3N_4S$	4.94	409.9927	$(M+H)^+$	410.9990	6.72	0.6	0.50	200	3.8	0.9969
276	12	Imidacloprid	$C_9H_{10}ClN_5O_2$	0.57	255.0523	$(M+H)^+$	256.0590	7.23	0.7	0.05	200	13.6	0.9916
277	11	Inabenfide	$C_{19}H_{15}ClN_2O_2$	3.13	338.0822	$(M+H)^+$	339.0887	7.36	0.7	0.10	200	12.8	0.9992
278	6	Indanofan	$C_{20}H_{17}ClO_3$	3.59	340.0866	$(M+H)^+$	341.0943	2.30	2.8	0.20	200	21.1	0.9927
279	14	Indoxacarb MP	$C_{22}H_{17}ClF_3N_3O_7$	4.65	527.0707	$(M+H)^+$	528.0764	1.88	7.7	0.20	200	22.3	0.9930
280	16	Iodosulfuron methyl	$C_{14}H_{13}IN_5NaO_6S$	–0.7	528.9529	$(M+H)^+$	529.9595	7.53	0.8	2.00	200	21.4	0.9957
281	17	Ioxynil	$C_7H_3I_2NO$	2.5	370.8304	$(M–H)^–$	369.8222	15.78	0.3	0.02	200	6.6	0.9918
282	4	Iprobenphos	$C_{13}H_{21}O_3PS$	3.37	288.0949	$(M+H)^+$	289.1028	1.11	0.8	0.05	200	18.2	0.9931
283	5	Iprodione	$C_{13}H_{13}Cl_2N_3O_3$	3.1	329.0334	$(M–H)^–$	328.0259	3.51	1.5	100.00	1000	22.4	0.9487

	Stock No. for method development	Pesticide name	Molecular formula	Log*P* [d]	Theoretical exact mass	Selected ion	Observed mass (*m/z*)	RT (min)	RSD of RT (%)	Lowest detection limit (mg/L)	Highest detection limit (mg/L)	RSD of peak area at lowest detection limit (%)	Liniarity (R^2)
284	5	Iprodione metabolite	$C_{13}H_{13}Cl_2N_3O_3$		329.0334	$(M–H)^-$	328.0259	3.51	1.5	100.00	1000	22.4	0.9487
285	13	Iprovalicarb	$C_{18}H_{28}N_2O_3$	3.2	320.2100	$(M+H)^+$	321.2177	1.22	1.2	0.05	50	10.7	0.9908
286	1	Isazophos	$C_9H_{17}ClN_3O_3PS$	2.99	313.0417	n.d.							
287	3	Isocarbophos	$C_{11}H_{16}NO_4PS$	2.7	289.0538	$(M+H)^+$	312.0432	2.71	3.8	200.00	1000	19.6	0.9800
288	1	Isofenphos	$C_{15}H_{24}NO_4PS$	4.04	345.1164	$(M+H)^+$	346.1226	1.39	1.9	10.00	500	4.7	0.9988
289	7	Isofenphos oxon	$C_{15}H_{24}NO_5P$	2.4	329.1392	$(M+H)^+$	330.1458	0.99	1.4	0.02	200	17.0	0.9940
290	7	Isoprocarb	$C_{11}H_{15}NO_2$	2.32	193.1103	$(M+H)^+$	194.1172	1.51	3.0	0.50	200	10.3	0.9916
291	2	Isoprothiolane	$C_{12}H_{18}O_4S_2$	3.3	290.0647	$(M+H)^+$	291.0716	2.05	2.6	0.05	200	8.2	0.9974
292	11	Isouron	$C_{10}H_{17}N_3O_2$	1.98	211.1321	$(M+H)^+$	212.1390	1.13	5.8	0.05	50	11.0	0.9941
293	7	Isoxadifen-ethyl	$C_{18}H_{17}NO_3$	3.5	295.1208	$(M+H)^+$	296.1275	1.73	1.1	0.02	100	17.6	0.9907
294	14	Isoxaflutole	$C_{15}H_{12}F_3NO_4S$	2.34	359.0439	$(M+H)^+$	360.0505	1.12	2.5	2.00	500	14.9	0.9962
295	3	Isoxathion	$C_{13}H_{16}NO_4PS$	3.88	313.0538	$(M+H)^+$	314.0607	2.20	5.6	0.10	1000	24.7	0.9912
296	2	Kresoxim-methyl	$C_{18}H_{19}NO_4$	3.4	313.1314	$(M+H)^+$	314.1383	2.08	1.9	0.10	200	15.9	0.9981
297	12	Lactofen	$C_{19}H_{15}ClF_3NO_7$	4.1	461.0489	$(M+NH_4)^+$	479.0819	1.29	0.8	0.05	100	13.8	0.9967
298	6	Lenacil	$C_{13}H_{18}N_2O_2$	2.31	234.1368	$(M+H)^+$	235.1440	4.15	2.6	0.10	200	20.2	0.9931
299	6	Leptophos	$C_{13}H_{10}BrCl_2O_2PS$	6.31	409.8700	n.d.							
300	14	Linuron	$C_9H_{10}Cl_2N_2O_2$	3	248.0119	$(M–H)^-$	247.0045	4.35	0.4	2.00	500	22.2	0.9994
301	15	Lufenuron	$C_{17}H_8Cl_2F_8N_2O_3$	5.12	509.9784	$(M+H)^+$	510.9848	4.19	1.1	5.00	500	22.3	0.9982
302	1	Malathion	$C_{10}H_{19}O_6PS_2$	2.75	330.0361	$(M+H)^+$	331.0422	1.00	2.0	0.50	500	17.0	0.9966
303	17	MCPA	$C_9H_9ClO_3$	–0.71	200.0240	n.d.							
304	6	MCPB	$C_{11}H_{13}ClO_3$	1.32	228.0553	$(M–H)^-$	227.0480	4.17	0.5	2.00	1000	21.6	0.9971
305	6	MCPB ethyl	$C_{13}H_{17}ClO_3$	4.3	256.0866	$(M+H)^+$	257.0935	1.50	0.6	50.00	1000	3.9	0.9917
306	3	Mecarbam	$C_{10}H_{20}NO_5PS_2$	2.29	329.0521	$(M+H)^+$	330.0590	1.19	7.4	0.50	500	23.0	0.9993
307	17	Mecoprop	$C_{10}H_{11}ClO_3$	0.1004	214.0397	n.d.							
308	5	Mefenacet	$C_{16}H_{14}N_2O_2S$	3.23	298.0776	$(M+H)^+$	299.0848	3.92	5.8	0.10	50	15.0	0.9991
309	7	Mefenpyr-diethyl	$C_{16}H_{18}Cl_2N_2O_4$	3.83	372.0644	$(M+H)^+$	373.0708	1.31	1.2	0.02	20	18.4	0.9939
310	10	Mepanipyrim	$C_{14}H_{13}N_3$	3.28	223.1109	$(M+H)^+$	224.1185	4.88	1.8	10.00	1000	10.8	0.9938

	Stock No. for method development	Pesticide name	Molecular formula	Log*P* [d]	Theoretical exact mass	Selected ion	Observed mass (*m/z*)	RT (min)	RSD of RT (%)	Lowest detection limit (mg/L)	Highest detection limit (mg/L)	RSD of peak area at lowest detection limit (%)	Liniarity (R^2)
311	10	Mepanipyrim metabolite	$C_{14}H_{17}N_3O$		243.1372	n.d.							
312	4	Mepronil	$C_{17}H_{19}NO_2$	3.66	269.1416	$(M+H)^+$	270.1495	4.98	1.5	0.05	200	18.1	0.9944
313	9	Mesosulfuron-methyl	$C_{17}H_{21}N_5O_9S_2$	–0.48	503.0781	$(M+H)^+$	504.0859	7.11	0.3	0.20	1000	14.0	0.9969
314	4	Metalaxyl	$C_{15}H_{21}NO_4$	1.75	279.1471	$(M+H)^+$	280.1551	1.07	0.8	0.05	200	12.4	0.9951
315	13	Methabenzthiazuron	$C_{10}H_{11}N_3OS$	2.64	221.0623	$(M+H)^+$	222.0690	4.39	0.5	0.50	500	13.9	0.9918
316	1	Methacrifos	$C_7H_{13}O_5PS$	3	240.0221	$(M+H)^+$	241.0285	0.95	1.7	5.00	1000	14.8	0.9954
317	11	Methamidophos	$C_2H_8NO_2PS$	–0.8	141.0013	$(M+H)^+$	142.0086	2.05	6.0	0.05	200	17.7	0.9992
318	1	Methidathion	$C_6H_{11}N_2O_4PS_3$	2.2	301.9619	$(M+H)^+$	302.9680	1.98	1.0	0.50	1000	12.1	0.9997
319	8	Methiocarb / Mercaptodimethur	$C_{11}H_{15}NO_2S$	3.08	225.0824	$(M+H)^+$	226.0897	3.82	2.4	0.50	1000	22.5	0.9999
320	8	Methomyl	$C_5H_{10}N_2O_2S$	0.093	162.0463	n.d.							
321	5	Methoprene	$C_{19}H_{34}O_3$	5	310.2508	$(M+H)^+$	311.2576	1.16	5.0	1.00	1000	24.7	0.9958
322	7	Methoxychlor	$C_{16}H_{15}Cl_3O_2$	5.83	344.0138	n.d.							
323	10	Methoxyfenozide	$C_{22}H_{28}N_2O_3$	3.72	368.2100	$(M+H)^+$	369.2177	4.72	2.2	0.20	500	14.7	0.9935
324	4	Metolachlor	$C_{15}H_{22}ClNO_2$	2.9	283.1339	$(M+H)^+$	284.1418	1.32	0.8	0.05	500	19.6	0.9912
325	8	Metolcarb (MTMC)	$C_9H_{11}NO_2$	1.7	165.0790	n.d.							
326	4	Metominostrobin (E)	$C_{16}H_{16}N_2O_3$	2.32	284.1161	$(M+H)^+$	285.1240	3.06	1.6	0.05	100	13.3	0.9960
	7	Metominostrobin (Z)	$C_{16}H_{16}N_2O_3$	2.32	284.1161	$(M+H)^+$	285.1227	2.46	3.6				
327	9	Metosulam	$C_{14}H_{13}Cl_2N_5O_4S$	0.2	417.0065	$(M+H)^+$	418.0141	8.63	0.3	0.20	1000	12.7	0.9937
328	5	Metribuzin	$C_8H_{14}N_4OS$	1.6	214.0888	$(M+H)^+$	215.0960	3.07	2.2	0.20	20	14.2	0.9954
329	9	Metsulfuron methyl	$C_{14}H_{15}N_5O_6S$	–1.87	381.0743	$(M+H)^+$	382.0818	5.19	0.6	0.05	1000	22.5	0.9927
330	1	Mevinphos	$C_7H_{13}O_6P$	0.127	224.0450	$(M+H)^+$	225.0515	0.80	1.0	0.50	1000	17.9	0.9919
331	2	Molinate	$C_9H_{17}NOS$	2.86	187.1031	$(M+H)^+$	188.1102	1.38	2.6	0.50	1000	6.9	0.9983
332	3	Monocrotophos	$C_7H_{14}NO_5P$	–0.22	223.0610	$(M+H)^+$	224.0679	0.96	2.3	0.05	1000	21.8	0.9925
333	13	Monolinuron	$C_9H_{11}ClN_2O_2$	2.2	214.0509	$(M+H)^+$	215.0585	2.55	1.9	0.50	200	18.5	0.9992
334	6	MPMC (Xylylcarb)	$C_{10}H_{13}NO_2$	2.09	179.0946	$(M+H)^+$	180.1019	1.93	3.0	0.10	1000	3.5	0.9978
335	2	Myclobutanil	$C_{15}H_{17}ClN_4$	2.94	288.1142	$(M+H)^+$	289.1212	2.22	2.1	0.05	200	14.4	0.9971
336	3	Naled (Dibrom)	$C_4H_7Br_2Cl_2O_4P$	2.18	377.7826	$(M+H)^+$	378.7900	1.29	2.6	100.00	1000	13.3	0.9963

	Stock No. for method development	Pesticide name	Molecular formula	Log*P* [d]	Theoretical exact mass	Selected ion	Observed mass (*m/z*)	RT (min)	RSD of RT (%)	Lowest detection limit (mg/L)	Highest detection limit (mg/L)	RSD of peak area at lowest detection limit (%)	Liniarity (R^2)
337	14	Naproanilide	$C_{19}H_{17}NO_2$	3.3	291.1259	$(M+H)^+$	292.1327	5.75	1.0	2.00	200	8.8	0.9936
338	4	Napropamide	$C_{17}H_{21}NO_2$	3.3	271.1572	$(M+H)^+$	272.1652	2.53	1.6	0.05	200	15.4	0.9968
339	9	Naptalam	$C_{18}H_{13}NO_3$	0.004	291.0895	$(M+H)^+$	292.0971	10.68	0.2	0.50	1000	18.0	0.9969
340	6	Nereistoxin oxalate	$C_7H_{13}NO_4S_2$		239.0286	n.d.							
341	10	Nitenpyram	$C_{11}H_{15}ClN_4O_2$	–0.66	270.0884	$(M–H)^-$	269.0811	5.44	1.4	1.00	1000	17.5	0.9953
342	5	Nitralin	$C_{13}H_{19}N_3O_6S$	2.92	345.0995	$(M+H)^+$	346.1064	1.55	8.9	1.00	1000	5.6	0.9944
343	5	Nitrofen	$C_{12}H_7Cl_2NO_3$	3.4	282.9803	n.d.							
344	3	Nitrothal isopropyl	$C_{14}H_{17}NO_6$	2.04	295.1056	n.d.							
345	7	Norflurazon	$C_{12}H_9ClF_3N_3O$	2.45	303.0386	$(M+H)^+$	304.0452	4.06	1.3	0.05	200	8.7	0.9962
346	12	Novaluron	$C_{17}H_9ClF_8N_2O_4$	4.3	492.0123	$(M–H)^-$	491.0062	2.38	2.9	0.02	100	20.9	0.9950
347	3	Omethoate	$C_5H_{12}NO_4PS$	–0.74	213.0225	$(M+H)^+$	214.0295	1.04	2.1	0.05	1000	7.8	0.9932
348	6	OPP	$C_{12}H_{10}O$	3.18	170.0732	n.d.							
349	7	Oryzalin	$C_{12}H_{18}N_4O_6S$	3.73	346.0947	$(M+H)^+$	347.1014	6.13	0.5	5.00	1000	19.7	0.9970
350	5	Oxabetrinil	$C_{12}H_{12}N_2O_3$	2.76	232.0848	$(M+H)^+$	233.0919	1.30	5.5	2.00	1000	22.2	0.9974
351	3	Oxadiazon	$C_{15}H_{18}Cl_2N_2O_3$	4.91	344.0694	$(M+H)^+$	345.0765	1.34	2.3	2.00	1000	12.2	0.9973
352	5	Oxadixyl	$C_{14}H_{18}N_2O_4$	0.65	278.1267	$(M+H)^+$	279.1338	1.57	5.8	0.05	200	15.2	0.9994
353	8	Oxamyl	$C_7H_{13}N_3O_3S$	–0.44	219.0678	$(M+NH_4)^+$	237.1021	2.76	5.9	2.00	1000	11.7	0.9918
354	12	Oxaziclomefone	$C_{20}H_{19}Cl_2NO_2$	4.01	375.0793	$(M+Na)^+$	398.0680	1.80	1.9	1.00	100	16.9	0.9876
355	6	Oxpoconazole fumarate	$C_{42}H_{52}Cl_2N_6O_8$	3.69	838.3224	n.d.							
356	6	Oxpoconazole metabolite I	$C_{17}H_{23}ClN_2O_3$		338.1397	$(M+H)^+$	339.1468	2.08	2.8	0.05	100	20.4	0.9922
357	13	Oxycarboxine	$C_{12}H_{13}NO_4S$	0.772	267.0565	$(M+H)^+$	268.0642	4.39	0.6	0.10	200	19.5	0.9960
358	3	Oxyfluorfen	$C_{15}H_{11}ClF_3NO_4$	4.47	361.0329	$(M–H)^-$	360.0270	1.71	3.6	500.00	1000	8.7	
359	4	Paclobutrazole	$C_{15}H_{20}ClN_3O$	3.2	293.1295	$(M+H)^+$	294.1374	2.82	1.9	0.10	200	5.6	0.9948
360	1	Parathion ethyl	$C_{10}H_{14}NO_5PS$	3.83	291.0330	$(M+H)^+$	292.0395	1.85	1.4	200.00	1000	23.3	0.9983
361	1	Parathion methyl	$C_8H_{10}NO_5PS$	3	263.0017	$(M–H)^-$	261.9940	10.13	0.6	5.00	1000	13.7	0.9991
362	3	Penconazol	$C_{13}H_{15}Cl_2N_3$	3.1	283.0643	$(M+H)^+$	284.0712	1.97	6.7	0.20	1000	21.8	0.9930
363	11	Pencycuron	$C_{19}H_{21}ClN_2O$	4.7	328.1342	$(M+H)^+$	329.1409	6.08	1.1	0.05	200	9.2	0.9942

	Stock No. for method development	Pesticide name	Molecular formula	Log*P*[d]	Theoretical exact mass	Selected ion	Observed mass (*m/z*)	RT (min)	RSD of RT (%)	Lowest detection limit (mg/L)	Highest detection limit (mg/L)	RSD of peak area at lowest detection limit (%)	Liniarity (R^2)
364	3	Pendimethalin	$C_{13}H_{19}N_3O_4$	5.2	281.1376	$(M+H)^+$	282.1449	1.52	4.8	5.00	500	23.5	0.9979
365	16	Penoxsulam	$C_{16}H_{14}F_5N_5O_5S$	–0.354	483.0636	$(M+H)^+$	484.0702	5.63	0.8	0.05	200	7.8	0.9972
366	14	Pentoxazone	$C_{17}H_{17}ClFNO_4$	4.66	353.0830	$(M+NH_4)^+$	371.1162	2.61	4.4	10.00	200	15.0	0.9973
367	3	Permethrin (*E* or *Z* isomer)	$C_{21}H_{20}Cl_2O_3$	6.1	390.0790	$(M+NH_4)^+$	408.1126	3.56	3.7	20.00	1000	19.4	0.9976
	3	Permethrin (*E* or *Z* isomer)	$C_{21}H_{20}Cl_2O_3$	6.1	390.0790	$(M+NH_4)^+$	408.1127	3.72	3.0				
368	7	Perthane	$C_{18}H_{20}Cl_2$		306.0942	$(M+Na)^+$	329.0826	3.25	1.3	50.00	1000	18.2	0.9982
369	6	Phenmedipham	$C_{16}H_{16}N_2O_4$	3.59	300.1110	$(M+NH_4)^+$	318.1448	8.17	0.9	0.05	200	6.3	0.9917
370	5	Phenothiol	$C_{11}H_{13}ClO_2S$		244.0325	n.d.							
371	6	Phenothrin (isomer 1)	$C_{23}H_{26}O_3$	6.8	350.1882	$(M+H)^+$	351.1952	2.40	1.4	0.20	200	17.5	0.9945
	6	Phenothrin (isomer 2)	$C_{23}H_{26}O_3$	6.8	350.1882	$(M+H)^+$	351.1952	2.61					
372	1	Phenthoate	$C_{12}H_{17}O_4PS_2$	3.69	320.0306	$(M+H)^+$	321.0365	1.51	3.0	0.50	500	20.0	0.9928
373	1	Phorate	$C_7H_{17}O_2PS_3$	3.92	260.0128	$(M+H)^+$	261.0191	1.30	0.6	20.00	1000	18.2	0.9901
374	1	Phosalone	$C_{12}H_{15}ClNO_4PS_2$	4.01	366.9869	$(M+NH_4)^+$	385.0190	3.41	2.1	2.00	20	11.6	0.9780
375	3	Phosmet	$C_{11}H_{12}NO_4PS_2$	2.95	316.9945	$(M+H)^+$	318.0021	3.36	2.8	500.00	1000	17.1	
376	1	Phosphamidon	$C_{10}H_{19}ClNO_5P$	0.79	299.0689	$(M+H)^+$	300.0751	0.88	1.5	0.02	1000	21.9	0.9936
377	10	Phoxim	$C_{12}H_{15}N_2O_3PS$	4.104	298.0541	n.d.							
378	7	Picolinafen	$C_{19}H_{12}F_4N_2O_2$	5.37	376.0835	$(M+H)^+$	377.0899	1.79	1.0	0.02	50	20.4	0.9913
379	5	Piperonyl butoxide	$C_{19}H_{30}O_5$	4.75	338.2093	$(M+NH_4)^+$	356.2425	1.33	4.0	1.00	1000	5.6	0.9905
380	1	Piperophos	$C_{14}H_{28}NO_3PS_2$	4.3	353.1248	$(M+H)^+$	354.1307	1.64	5.0	0.02	500	12.9	0.9950
381	12	Pirimicarb	$C_{11}H_{18}N_4O_2$	1.7	238.1430	$(M+H)^+$	239.1508	1.15	3.2	0.02	1000	19.7	0.9907
382	1	Pirimiphos methyl	$C_{11}H_{20}N_3O_3PS$	4.2	305.0963	$(M+H)^+$	306.1026	1.43	3.9	0.50	1000	16.7	0.9935
383	4	Pretilachlor	$C_{17}H_{26}ClNO_2$	3.9	311.1652	$(M+H)^+$	312.1732	1.43	1.0	0.05	500	15.2	0.9910
384	9	Primisulfuron methyl	$C_{15}H_{12}F_4N_4O_7S$	0.2	468.0363	$(M+H)^+$	469.0440	4.55	1.0	0.50	200	14.8	0.9909
385	10	Probenazole	$C_{10}H_9NO_3S$	1.4	223.0303	$(M+H)^+$	224.0379	2.02	5.1	100.00	1000	14.5	0.9998
386	10	Prochloraz	$C_{15}H_{16}Cl_3N_3O_2$	3.53	375.0308	n.d.							
387	3	Procymidon	$C_{13}H_{11}Cl_2NO_2$	3.14	283.0167	$(M+H)^+$	284.0242	4.24	1.1	100.00	1000	60.0	0.9927
388	1	Profenophos	$C_{11}H_{15}BrClO_3PS$	4.44	371.9351	$(M+H)^+$	372.9412	1.81	4.0	5.00	500	22.6	0.9944

	Stock No. for method development	Pesticide name	Molecular formula	Log*P* [d]	Theoretical exact mass	Selected ion	Observed mass (*m/z*)	RT (min)	RSD of RT (%)	Lowest detection limit (mg/L)	Highest detection limit (mg/L)	RSD of peak area at lowest detection limit (%)	Liniarity (R^2)
389	6	Prohydrojasmon	$C_{15}H_{26}O_3$	4.1	254.1882	$(M+H)^+$	255.1954	1.03	4.3	0.05	1000	9.8	0.9945
390	8	Promecarb	$C_{12}H_{17}NO_2$	3.1	207.1259	$(M+H)^+$	208.1329	1.84	4.3	0.10	50	18.8	0.9986
391	4	Prometryn	$C_{10}H_{19}N_5S$	3.1	241.1361	$(M+H)^+$	242.1439	2.25	1.8	0.05	200	15.1	0.9956
392	4	Propachlor	$C_{11}H_{14}ClNO$	1.6	211.0764	$(M+H)^+$	212.0843	1.25	0.8	0.50	1000	20.2	0.9903
393	11	Propamocarb	$C_9H_{20}N_2O_2$	0.84	188.1525	$(M+H)^+$	189.1595	1.05	7.5	0.02	200	8.6	0.9951
394	5	Propanil	$C_9H_9Cl_2NO$	3.3	217.0061	n.d.							
395	1	Propaphos	$C_{13}H_{21}O_4PS$	3.67	304.0898	$(M+H)^+$	305.0960	1.20	1.5	0.20	200	15.3	0.9919
396	14	Propaquizafop	$C_{22}H_{22}ClN_3O_5$	4.78	443.1248	$(M+H)^+$	444.1312	4.33	1.6	2.00	500	7.6	0.9957
397	5	Propargite	$C_{19}H_{26}O_4S$	5.7	350.1552	$(M+NH_4)^+$	368.1888	1.82	8.4	1.00	200	5.9	0.9970
398	7	Propazine	$C_9H_{16}ClN_5$	3.01	229.1094	$(M+H)^+$	230.1163	1.58	1.0	0.02	200	14.9	0.9911
399	4	Propiconazol	$C_{15}H_{17}Cl_2N_3O_2$	3.72	341.0698	$(M+H)^+$	342.0778	2.06	2.2	0.05	200	19.9	0.9936
400	7	Propoxur	$C_{11}H_{15}NO_3$	1.56	209.1052	$(M+H)^+$	210.1120	1.58	3.6	0.10	200	23.0	0.9998
401	9	Propoxycarbazone Na	$C_{15}H_{17}N_4NaO_7S$	–1.55	420.0716	$(M+H)^+$	421.0791	6.05	0.4	10.00	100	8.4	0.9996
402	3	Propyzamide	$C_{12}H_{11}Cl_2NO$	3.3	255.0218	$(M+H)^+$	256.0291	3.59	4.0	20.00	500	23.6	0.9920
403	9	Prosulfuron	$C_{15}H_{16}F_3N_5O_4S$	–0.21	419.0875	$(M+H)^+$	420.0950	4.26	1.2	0.10	1000	9.3	0.9924
404	1	Prothiofos	$C_{11}H_{15}Cl_2O_2PS_2$	5.67	343.9628	$(M+H)^+$	344.9688	2.99	0.6	100.00	1000	22.7	0.9959
405	11	Pymetrozin	$C_{10}H_{11}N_5O$	–0.19	217.0964	$(M+H)^+$	218.1031	5.93	1.0	0.05	200	19.8	0.9913
406	1	Pyraclofos	$C_{14}H_{18}ClN_2O_3PS$	3.77	360.0464	$(M+Na)^+$	383.0338	2.73	2.6	20.00	500	20.2	0.9984
407	13	Pyraclostrobin	$C_{19}H_{18}ClN_3O_4$	3.99	387.0986	$(M+H)^+$	388.1063	4.93	0.5	0.02	200	12.6	0.9959
408	6	Pyraflufen ethyl	$C_{15}H_{13}Cl_2F_3N_2O_4$	3.49	412.0204	$(M+H)^+$	413.0273	1.52	5.8	0.05	200	23.6	0.9922
409	13	Pyrazolynate	$C_{19}H_{16}Cl_2N_2O_4S$	2.58	438.0208	$(M+H)^+$	439.0270	3.80	0.7	0.20	200	4.8	0.9950
410	2	Pyrazophos	$C_{14}H_{20}N_3O_5PS$	3.8	373.0861	$(M+H)^+$	374.0930	1.79	2.3	0.02	200	23.8	0.9928
411	9	Pyrazosulfuron-ethyl	$C_{14}H_{18}N_6O_7S$	3.16	414.0958	$(M+H)^+$	415.1031	3.73	1.1	0.10	1000	14.1	0.9937
412	5	Pyrazoxyfen	$C_{20}H_{16}Cl_2N_2O_3$	3.69	402.0538	$(M+H)^+$	403.0609	3.12	3.0	0.05	20	20.6	0.9956
413	3	Pyributicarb	$C_{18}H_{22}N_2O_2S$	4.7	330.1402	$(M+H)^+$	331.1472	3.16	4.7	2.00	500	9.0	0.9923
414	3	Pyridaben	$C_{19}H_{25}ClN_2OS$	6.37	364.1376	$(M+H)^+$	365.1444	4.64	1.9	1.00	1000	16.8	0.9904
415	1	Pyridaphenthion	$C_{14}H_{17}N_2O_4PS$	3.2	340.0647	$(M+H)^+$	341.0706	1.81	4.0	0.02	500	17.6	0.9945

	Stock No. for method development	Pesticide name	Molecular formula	Log*P*[d]	Theoretical exact mass	Selected ion	Observed mass (*m/z*)	RT (min)	RSD of RT (%)	Lowest detection limit (mg/L)	Highest detection limit (mg/L)	RSD of peak area at lowest detection limit (%)	Liniarity (R^2)
416	3	Pyrifenox (*E* or *Z* isomer)	$C_{14}H_{12}Cl_2N_2O$	3.4	294.0327	$(M+H)^+$	295.0397	2.10	6.8	0.20	1000	24.0	0.9989
	3	Pyrifenox (*E* or *Z* isomer)	$C_{14}H_{12}Cl_2N_2O$	3.4	294.0327	$(M+H)^+$	295.0397	2.24	7.0				
417	12	Pyriftalid	$C_{15}H_{14}N_2O_4S$	2.6	318.0674	n.d.							
418	6	Pyrimethanil	$C_{12}H_{13}N_3$	2.84	199.1109	$(M+H)^+$	200.1183	3.55	2.2	2.00	1000	2.0	0.9977
419	3	Pyrimidifen	$C_{20}H_{28}ClN_3O_2$	4.59	377.1870	$(M+H)^+$	378.1935	4.88	2.0	1.00	1000	10.0	0.9984
420	3	Pyriminobac methyl (*E* or *Z* isomer)	$C_{17}H_{19}N_3O_6$	2.51	361.1274	$(M+H)^+$	362.1341	1.27	2.2	0.05	1000	8.2	0.9973
	3	Pyriminobac methyl (*E* or *Z* isomer)	$C_{17}H_{19}N_3O_6$	2.11	361.1274	$(M+H)^+$	362.1341	1.42	2.8				
421	5	Pyriproxyfen	$C_{20}H_{19}NO_3$	4.86	321.1365	$(M+H)^+$	322.1436	4.05	6.1	1.00	1000	3.7	0.9932
422	5	Pyroquilon	$C_{11}H_{11}NO$	1.6	173.0841	$(M+H)^+$	174.0913	2.12	2.6	1.00	500	10.2	0.9982
423	1	Quinalphos	$C_{12}H_{15}N_2O_3PS$	4.44	298.0541	$(M+H)^+$	299.0603	1.70	1.0	0.50	1000	23.4	0.9993
424	2	Quinoclamine (ACN)	$C_{10}H_6ClNO_2$	1.58	207.0087	$(M+H)^+$	208.0158	7.05	0.8	2.00	1000	7.3	0.9973
425	3	Quinoxyfen	$C_{15}H_8Cl_2FNO$	4.66	306.9967	$(M+H)^+$	308.0038	4.56	2.1	5.00	500	17.1	0.9991
426	3	Quintozene	$C_6Cl_5NO_2$	5.1	292.8372	n.d.							
427	6	Quizalofop-ethyl	$C_{19}H_{17}ClN_2O_4$	4.28	372.0877	$(M+H)^+$	373.0947	3.72	1.8	0.05	200	24.6	0.9907
428	7	Resmethrin	$C_{22}H_{26}O_3$	5.43	338.1882	$(M+H)^+$	339.1947	1.66	1.3	0.50	100	18.7	0.9914
	4	Bioresmethrin	$C_{22}H_{26}O_3$	4.7	338.1882	$(M+H)^+$	339.1962	1.93	1.1	0.05	20	21.5	0.9920
429	1	Salithion	$C_8H_9O_3PS$	2.67	216.0010	$(M+H)^+$	217.0074	1.54	1.4	10.00	1000	19.7	0.9915
430	11	Sethoxydim	$C_{17}H_{29}NO_3S$	1.65	327.1868	$(M+H)^+$	328.1934	1.43	8.4	0.05	50	20.2	0.9959
431	5	Silafluofen	$C_{25}H_{29}FO_2Si$	8.2	408.1921	$(M+NH_4)^+$	426.2256	3.85	0.9	1.00	500	19.3	0.9915
432	4	Simazine	$C_7H_{12}ClN_5$	2.1	201.0781	$(M+H)^+$	202.0860	3.38	1.2	0.10	1000	7.5	0.9907
433	2	Simeconazole	$C_{14}H_{20}FN_3OSi$	3.2	293.1360	$(M+H)^+$	294.1429	1.53	2.6	0.05	200	17.7	0.9922
434	5	Simetryn	$C_8H_{15}N_5S$	2.6	213.1048	$(M+H)^+$	214.1119	3.63	2.6	0.10	1000	18.2	0.9916
435	12	Spinosyn A	$C_{41}H_{65}NO_{10}$	4.5	731.4608	$(M+H)^+$	732.4672	4.78	0.6	0.10	100	11.9	0.9971
436	12	Spinosyn D	$C_{42}H_{67}NO_{10}$	4	745.4765	$(M+H)^+$	746.4818	5.02	1.8	0.05	200	17.6	0.9966
437	6	Spirodiclofen	$C_{21}H_{24}Cl_2O_4$	5.1	410.1052	$(M+H)^+$	411.1120	2.29	2.6	0.10	100	13.2	0.9947
438	7	Spiroxamine	$C_{18}H_{35}NO_2$	2.79	297.2668	$(M+H)^+$	298.2734	1.22	1.1	0.02	200	4.4	0.9947
439	16	Sulfentrazone	$C_{11}H_{10}Cl_2F_2N_4O_3S$	1.48	385.9819	$(M+NH_4)^+$	404.0149	2.75	2.0	0.20	200	16.3	0.9949

	Stock No. for method development	Pesticide name	Molecular formula	Log*P*[d]	Theoretical exact mass	Selected ion	Observed mass (*m/z*)	RT (min)	RSD of RT (%)	Lowest detection limit (mg/L)	Highest detection limit (mg/L)	RSD of peak area at lowest detection limit (%)	Liniarity (R^2)
440	16	Sulfosulfuron	$C_{16}H_{18}N_6O_7S_2$	–0.77	470.0678	$(M+H)^+$	471.0745	6.72	0.9	2.00	200	4.4	0.9967
441	6	Sulfotep	$C_8H_{20}O_5P_2S_2$	3.99	322.0227	$(M+H)^+$	323.0299	1.02	2.8	0.50	1000	13.4	0.9944
442	3	Sulprophos	$C_{12}H_{19}O_2PS_3$	5.48	322.0285	$(M+H)^+$	323.0357	3.33	3.3	10.00	500	18.0	0.9954
443	5	Swep	$C_8H_7Cl_2NO_2$	3.32	218.9854	n.d.							
444	7	TCMTB	$C_9H_6N_2S_3$	3.3	237.9693	$(M+H)^+$	238.9762	5.78	0.5	5.00	1000	18.4	0.9988
445	4	Tebuconazol	$C_{16}H_{22}ClN_3O$	3.7	307.1451	$(M+H)^+$	308.1531	3.94	0.7	0.05	200	17.6	0.9904
446	12	Tebufenozide	$C_{22}H_{28}N_2O_2$	4.25	352.2151	$(M–H)^-$	351.2084	4.16	0.8	0.10	1000	19.6	0.9961
447	4	Tebufenpyrad	$C_{18}H_{24}ClN_3O$	4.93	333.1608	$(M+H)^+$	334.1688	2.73	1.3	0.05	200	21.4	0.9922
448	6	Tebupirimfos	$C_{13}H_{23}N_2O_3PS$	4.93	318.1167	$(M+H)^+$	319.1238	1.09	3.0	1.00	1000	16.8	0.9972
449	12	Tebuthiuron	$C_9H_{16}N_4OS$	1.82	228.1045	n.d.							
450	3	Tecnazene	$C_6HCl_4NO_2$	4.4	254.8925	n.d.							
451	11	Teflubenzuron	$C_{14}H_6Cl_2F_4N_2O_2$	4.3	379.9742	$(M+H)^+$	380.9806	5.43	0.5	20.00	500	12.2	0.9998
452	3	Tefluthrin	$C_{17}H_{14}ClF_7O_2$	6.4	418.0571	n.d.							
453	10	Tepraloxydim	$C_{17}H_{24}ClNO_4$	1.5	341.1394	$(M–H)^-$	340.1321	2.23	5.5	0.20	1000	7.2	0.9940
454	4	Terbacil	$C_9H_{13}ClN_2O_2$	1.91	216.0666	$(M–H)^-$	215.0594	3.14	2.0	0.05	500	23.1	0.9927
455	6	Terbucarb	$C_{17}H_{27}NO_2$	5.2	277.2042	$(M+H)^+$	278.2114	1.67	2.0	0.10	200	18.1	0.9945
456	1	Terbufos	$C_9H_{21}O_2PS_3$	2.77	288.0441	$(M+Na)^+$	311.0312	3.25	1.8	0.02	1000	16.8	0.9918
457	4	Terbutryn	$C_{10}H_{19}N_5S$	3.65	241.1361	$(M+H)^+$	242.1439	2.68	1.5	0.05	200	10.3	0.9980
458	14	Tetrachlorvinphos	$C_{10}H_9Cl_4O_4P$	3.53	363.8993	$(M+H)^+$	364.9058	1.91	6.3	2.00	200	6.8	0.9969
459	4	Tetraconazole	$C_{13}H_{11}Cl_2F_4N_3O$	3.56	371.0215	$(M+H)^+$	372.0296	1.36	1.1	0.05	200	24.6	0.9947
460	3	Tetradifon	$C_{12}H_6Cl_4O_2S$	4.61	353.8843	n.d.							
461	5	Tetramethrin	$C_{19}H_{25}NO_4$	4.6	331.1784	$(M+H)^+$	332.1851	1.31	6.1	0.02	1000	19.1	0.9905
462	4	Thenylchlor	$C_{16}H_{18}ClNO_2S$	3.53	323.0747	$(M+H)^+$	324.0827	3.18	1.5	0.10	200	19.3	0.9948
463	14	Thiabendazole	$C_{10}H_7N_3S$	2.39	201.0361	$(M+H)^+$	202.0430	8.28	0.6	0.02	200	1.6	0.9966
464	11	Thiabendazole metabolite/	$C_{10}H_7N_3OS$	2.39	217.0310	$(M+H)^+$	218.0378	12.43	0.7	0.05	200	9.2	0.9935
465	13	Thiacloprid	$C_{10}H_9ClN_4S$	0.73	252.0236	$(M+H)^+$	253.0313	7.61	0.3	0.05	200	3.3	0.9961
466	6	Thiamethoxam	$C_8H_{10}ClN_5O_3S$	–0.13	291.0193	$(M+H)^+$	292.0265	5.73	1.6	0.05	200	18.1	0.9962

	Stock No. for method development	Pesticide name	Molecular formula	Log*P*[d]	Theoretical exact mass	Selected ion	Observed mass (*m/z*)	RT (min)	RSD of RT (%)	Lowest detection limit (mg/L)	Highest detection limit (mg/L)	RSD of peak area at lowest detection limit (%)	Liniarity (R^2)
467	9	Thidiazuron	$C_9H_8N_4OS$	1.77	220.0419	$(M+H)^+$	221.0495	12.18	0.2	0.20	1000	15.2	0.9918
468	16	Thifensulfuron methyl	$C_{12}H_{13}N_5O_6S_2$	–0.13	387.0307	$(M+H)^+$	388.0372	5.85	0.6	0.20	200	8.5	0.9978
469	3	Thifluzamide	$C_{13}H_6Br_2F_6N_2O_2S$	4.16	525.8421	$(M+H)^+$	526.8496	2.65	8.4	5.00	1000	22.7	0.9988
470	3	Thiobencarb	$C_{12}H_{16}ClNOS$	4.23	257.0641	$(M+H)^+$	258.0713	1.86	4.1	5.00	1000	22.9	0.9901
471	10	Thiocyclam	$C_7H_{13}NO_4S_3$	–0.07	271.0007	$(M+NH_4)^+$	289.0352	0.90	3.8	10.00	200	23.0	0.9932
472	12	Thiodicarb	$C_{10}H_{18}N_4O_4S_3$	1.62	354.0490	n.d.							
473	8	Thiofanox	$C_9H_{18}N_2O_2S$	2.16	218.1089	$(M+NH_4)^+$	236.1432	1.21	2.7	50.00	200	16.6	0.9862
474	8	Thiofanox sulfone	$C_9H_{18}N_2O_4S$	0.9	250.0987	n.d.							
475	8	Thiofanox sulfoxide	$C_9H_{18}N_2O_3S$	0.8	234.1038	n.d.							
476	3	Thiometon	$C_6H_{15}O_2PS_3$	3.15	245.9972	n.d.							
477	1	Tolclofos methyl	$C_9H_{11}Cl_2O_3PS$	4.56	299.9544	$(M+H)^+$	300.9606	2.31	0.8	10.00	1000	16.3	0.9962
478	6	Tolfenpyrad	$C_{21}H_{22}ClN_3O_2$	5.61	383.1401	$(M+H)^+$	384.1471	5.13	1.2	0.05	1000	17.6	0.9951
479	5	Tolyfluanid metabolite (DMST)	$C_9H_{14}N_2O_2S$		214.0776	$(M+H)^+$	215.0848	3.01	4.1	0.05	20	17.1	0.9955
480	5	Tolylfluanid	$C_{10}H_{13}Cl_2FN_2O_2S_2$	3.9	345.9780	$(M+H)^+$	346.9848	1.79	7.3	2.00	500	14.7	0.9960
481	15	Tralkoxydim	$C_{20}H_{27}NO_3$	2.1	329.1991	$(M+H)^+$	330.2060	2.47	2.1	0.02	50	20.2	0.9929
482	3	Triadimefon	$C_{14}H_{16}ClN_3O_2$	3.11	293.0931	$(M+H)^+$	294.1000	1.27	2.1	0.10	1000	13.5	0.9985
483	3	Triadimenol (isomer 1)	$C_{14}H_{18}ClN_3O_2$	3.08	295.1088	$(M+H)^+$	296.1159	2.19	11.5	0.20	1000	10.6	0.9925
	3	Triadimenol (isomer 2)	$C_{14}H_{18}ClN_3O_2$	3.28	295.1088	$(M+H)^+$	296.1161	3.48	4.7				
484	2	Triallat	$C_{10}H_{16}Cl_3NOS$	4.6	303.0018	$(M+H)^+$	304.0088	1.65	2.3	10.00	1000	17.0	0.9994
485	16	Triasulfuron	$C_{14}H_{16}ClN_5O_5S$	–0.59	401.0561	$(M+H)^+$	402.0626	6.00	0.5	0.10	200	6.2	0.9942
486	1	Triazophos	$C_{12}H_{16}N_3O_3PS$	3.34	313.0650	$(M+H)^+$	314.0710	2.69	1.6	0.02	500	12.6	0.9984
487	11	Tribenuron methyl	$C_{15}H_{17}N_5O_6S$	0.78	395.0900	$(M+H)^+$	396.0966	3.33	4.7	0.10	200	14.3	0.9946
488	2	Tribufos (DEF)	$C_{12}H_{27}OPS_3$	3.23	314.0962	$(M+H)^+$	315.1031	1.62	2.5	0.05	100	19.3	0.9975
489	5	Triclamide	$C_{13}H_{16}Cl_3NO_3$	1.557	339.0196	$(M–H)^-$	338.0126	4.06	2.9	0.10	1000	18.7	0.9962
490	17	Triclopyr	$C_7H_4Cl_3NO_3$	–0.45	254.9257	$(M–H)^-$	253.9176	7.37	1.1	2.00	100	12.6	0.9908
491	7	Tricyclazole	$C_9H_7N_3S$	1.42	189.0361	$(M+H)^+$	190.0429	4.77	0.9	0.02	200	14.6	0.9917
492	15	Tridemorph	$C_{19}H_{39}NO$	4.2	297.3032	$(M+H)^+$	298.3102	1.26	2.7	1.00	500	5.8	0.9946

	Stock No. for method development	Pesticide name	Molecular formula	Log*P*[d]	Theoretical exact mass	Selected ion	Observed mass (*m/z*)	RT (min)	RSD of RT (%)	Lowest detection limit (mg/L)	Highest detection limit (mg/L)	RSD of peak area at lowest detection limit (%)	Liniarity (R^2)
493	3	Trifloxystrobin	$C_{20}H_{19}F_3N_2O_4$	4.5	408.1297	$(M+H)^+$	409.1362	1.33	2.3	1.00	1000	9.6	0.9979
494	16	Trifloxysulfuron-Na	$C_{14}H_{13}F_3N_5NaO_6S$	–0.43	459.0436	$(M+H)^+$	460.0502	5.17	0.6	2.00	200	14.3	0.9844
495	10	Triflumizole	$C_{15}H_{15}ClF_3N_3O$	5.1	345.0856	$(M–H)^–$	344.0782	1.47	3.1	1.00	200	21.3	0.9958
496	10	Triflumizole metabolite	$C_{12}H_{14}ClF_3N_2O$		294.0747	$(M–H)^–$	293.0676	1.35	1.3	100.00	1000	13.1	0.9936
497	13	Triflumuron	$C_{15}H_{10}ClF_3N_2O_3$	4.91	358.0332	$(M+H)^+$	359.0408	3.49	1.1	1.00	200	9.4	0.9994
498	3	Trifluralin	$C_{13}H_{16}F_3N_3O_4$	4.83	335.1093	$(M+H)^+$	336.1168	0.89	5.4	1000.00		20.0	
499	16	Triflusulfuron methyl	$C_{17}H_{19}F_3N_6O_6S$	0.96	492.1039	$(M+H)^+$	493.1105	4.72	0.8	0.10	200	14.8	0.9983
500	10	Triforin	$C_{10}H_{14}Cl_6N_4O_2$	2.2	431.9248	$(M–H)^–$	430.9175	6.90	1.3	5.00	1000	13.8	0.9954
501	14	Triticonazole	$C_{17}H_{20}ClN_3O$	3.29	317.1295	$(M+H)^+$	318.1360	4.60	2.0	1.00	50	17.3	0.9972
502	3	Uniconazole P	$C_{15}H_{18}ClN_3O$	3.67	291.1138	$(M+H)^+$	292.1207	3.75	3.0	0.20	1000	8.8	0.9927
503	11	Vamidothion	$C_8H_{18}NO_4PS_2$	0.32	287.0415	$(M+H)^+$	288.0487	1.44	8.6	0.02	5	10.9	0.9970
504	3	Vinclozolin	$C_{12}H_9Cl_2NO_3$	3	284.9960	$(M+NH_4)^+$	303.0299	1.33	2.6	20.00	1000	16.5	0.9942
505	7	XMC	$C_{10}H_{13}NO_2$	2.3	179.0946	$(M+H)^+$	180.1015	1.57	3.1	0.10	1000	11.1	0.9901
506	7	Zoxamide	$C_{14}H_{16}Cl_3NO_2$	3.76	335.0247	$(M+H)^+$	336.0314	5.40	0.7	0.50	200	6.6	0.9959

[d]; log *P* は Pesticide Manual 16th edition[8]を参照し，記載のないものは PubChem を参照した.

n.d.; not detectable, 検出不可

巻末資料表 2　第 3 章分析対象 (506 化合物) ホウレン草添加試験結果 (発表論文 2 より許可を得て転載)

	Stock No. for evaluation of sample matrix effect	Pesticide name	Selected ion	Effect of mass resolution on practical pesticide screening Spiked sample 10 mg/L			Evaluation of practical sensitivity Mass resolution 70,000		
				Mass resolution 17,500	Mass resolution 35,000	Mass resolution 70,000	Spiked sample 1 mg/L	Spiked sample 10 mg/L	Spiked sample 100 mg/L
1	17	1-Naphthylacetic acid	$(M+NH_4)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.
2	7	2- (1-Naphthyl) acetamide	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
3	8	2,3,5-Trimethacarb	$(M+NH_4)^+$	NF	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
4	17	2,4-D （2,4-PA）	n.d.						
5	6	2,6-Dichlorobenzamide	$(M+H)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	Confirmed
6	8	3,4,5-Trimethacarb	$(M+NH_4)^+$	n.f.	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
7	17	4-Chlorophenoxyacetic acid	n.d.						
8	15	Abamectin B1a	$(M+NH_4)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	Confirmed
9	10	Acephate	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
10	11	Acequinocyl	n.d.						
11	11	Acequinocyl hydroxy	n.d.						
12	7	Acetamiprid	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed
13	4	Acetochlor	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
14	10	Acibenzolar acid	$(M-H)^-$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
15	10	Acibenzolar-S-methyl	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed
16	17	Acifluorfen	$(M-H)^-$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
17	2	Acrinathrin	$(M+NH_4)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
18	2	Alachlor	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
19	8	Aldicarb	$(M+NH_4)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.
20	13	Aldoxycarb/Aldicarb sulfone	$(M+NH_4)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
21	3	Allethrin	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
22	4	Allidochlor	$(M+H)^+$	n.f.	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
23	5	Ametryn	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
24	8	Aminocarb	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
25	6	Amitraz	$(M+H)^+$	n.f.	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed

	Stock No. for evaluation of sample matrix effect	Pesticide name	Selected ion	Effect of mass resolution on practical pesticide screening Spiked sample 10 mg/L			Evaluation of practical sensitivity Mass resolution 70,000		
				Mass resolution 17,500	Mass resolution 35,000	Mass resolution 70,000	Spiked sample 1 mg/L	Spiked sample 10 mg/L	Spiked sample 100 mg/L
26	1	Anilofos	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
27	14	Aramite	$(M+NH_4)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
28	2	Atrazine	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
29	2	Azaconazole	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
30	14	Azafenidin	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
31	6	Azamethiphos	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
32	16	Azimsulfuron	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
33	6	Azinphos ethyl	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
34	13	Azinphos methyl	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed
35	2	Azoxystrobin	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
36	4	Benalaxyl	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
37	8	Bendiocarb	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
38	2	Benfluralin	$(M+NH_4)^+$	n.f.	n.f.	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed
39	8	Benfuracarb	$(M+NH_4)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
40	6	Benfuresate	$(M+NH_4)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
41	7	Benoxacor	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed
42	9	Bensulfuron methyl	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
43	11	Benzobicyclon	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed
44	10	Benzobicyclon metabolite	n.d.						
45	12	Benzofenap	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
46	5	Lindane (ganma-HCH)	n.d.						
	5	BHC (alpha-HCH)	n.d.						
	5	BHC (beta-HCH)	n.d.						
	5	BHC (delta-HCH)	n.d.						
47	5	Bifenazate	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
48	2	Bifenox	$(M+NH_4)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	Confirmed
49	2	Bifenthrin	$(M+NH_4)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed

	Stock No. for evaluation of sample matrix effect	Pesticide name	Selected ion	Effect of mass resolution on practical pesticide screening Spiked sample 10 mg/L			Evaluation of practical sensitivity Mass resolution 70,000		
				Mass resolution 17,500	Mass resolution 35,000	Mass resolution 70,000	Spiked sample 1 mg/L	Spiked sample 10 mg/L	Spiked sample 100 mg/L
50	5	Biphenyl	$(M+H)^+$	n.f.	n.f.	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed
51	5	Bitertanol	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
52	13	Boscalid	$(M+H)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	Confirmed
53	5	Bromacil	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
54	2	Bromobutide	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
55	5	Bromoconazole (isomer 1)	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
	5	Bromoconazole (isomer 2)	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
56	7	Bromophos ethyl	$(M+H)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.
57	2	Bromophos methyl	n.d.						
58	2	Bromopropylate	n.d.						
59	17	Bromoxynil	$(M-H)^-$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
60	3	Bupirimate	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
61	2	Buprofezin	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
62	4	Butachlor	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
63	14	Butafenacil	$(M+NH_4)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
64	1	Butamifos	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
65	8	Butocarboxim	$(M+NH_4)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.
66	8	Butocarboxim sulfoxide	$(M+H)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.
67	6	Butylate	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
68	1	Cadusafos	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
69	2	Cafenstrole	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
70	5	Captafol	n.d.						
71	5	Captan	n.d.						
72	13	Carbaryl	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed
73	10	Carbendazim	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
74	6	Carbetamide	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
75	8	Carbofuran	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed

	Stock No. for evaluation of sample matrix effect	Pesticide name	Selected ion	Effect of mass resolution on practical pesticide screening Spiked sample 10 mg/L			Evaluation of practical sensitivity Mass resolution 70,000		
				Mass resolution 17,500	Mass resolution 35,000	Mass resolution 70,000	Spiked sample 1 mg/L	Spiked sample 10 mg/L	Spiked sample 100 mg/L
76	8	Carbofuran-3-hydroxy	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
77	3	Carbophenothion	$(M+H)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.
78	8	Carbosulfan	n.d.						
79	7	Carboxine	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed
80	4	Carfentrazone-ethyl	$(M+NH_4)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
81	10	Carpropamid	$(M+HCOO)^-$	n.f.	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
82	5	Chinomethionate	$(M+H)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	Confirmed
83	6	Chlomethoxynil (chlomethoxyfen)	$(M+H)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.
84	7	Chlorbenside	$(M+CH_3COO)^-$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.
85	7	Chlorbufam (BIPC)	$(M+H)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.
86	7	Chlorethoxyphos	n.d.						
87	2	Chlorfenapyr	$(M+NH_4)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	Confirmed
88	2	Chlorfenson	n.d.						
89	1	Chlorfenvinphos	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
90	11	Chlorfluazuron	$(M+H)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.
91	12	Chloridazon	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
92	16	Chlorimuron ethyl	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
93	6	Chlormefos	$(M+H)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	Confirmed
94	4	Chlorobenzilate	n.d.						
95	7	Chloroneb	$(M+HCOO)^-$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.
96	3	Chlorothal dimethyl	$(M+HCOO)^-$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.
97	5	Chlorothalonil	n.d.						
98	12	Chloroxuron	$(M-H)^-$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	Confirmed
99	2	Chlorpropham	n.d.						
100	5	Chlorpropylate	$(M+Na)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.
101	1	Chlorpyriphos	$(M+H)^+$	n.f.	n.f.	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed
102	1	Chlorpyriphos methyl	$(M+H)^+$	n.f.	n.f.	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed

	Stock No. for evaluation of sample matrix effect	Pesticide name	Selected ion	Effect of mass resolution on practical pesticide screening Spiked sample 10 mg/L			Evaluation of practical sensitivity Mass resolution 70,000		
				Mass resolution 17,500	Mass resolution 35,000	Mass resolution 70,000	Spiked sample 1 mg/L	Spiked sample 10 mg/L	Spiked sample 100 mg/L
103	16	Chlorsulfuron	$(M+H)^+$	n.f.	n.f.	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed
104	6	Chlorthiophos (isomers mix)	$(M+H)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	Confirmed
105	7	Chlozolinate	$(M+H)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.
106	14	Chromafenozide	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
107	7	Cinidon-ethyl	$(M+NH_4)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed
108	6	Cinmethylin	$(M+NH_4)^+$	n.f.	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
109	9	Cinosulfuron	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
110	16	Clodinafop acid	$(M+H)^+$	n.f.	Confirmed	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed
111	5	Clofentezine	$(M+H)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.
112	7	Clomazone	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
113	2	Clomeprop	$(M+H)^+$	n.f.	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
114	17	Cloprop	n.d.						
115	13	Cloquintocet mexyl	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
116	16	Cloransulam-methyl	$(M+H)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.
117	6	Clothianidin	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed
118	5	CNP (Chlornitrofen)	n.d.						
119	6	Crimidine	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed
120	10	Cumyluron	$(M+HCOO)^-$	NF	Confirmed	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed
121	2	Cyanazin	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
122	3	Cyanofenphos (CYP)	$(M+H)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.
123	1	Cyanophos	$(M+H)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	Confirmed
124	13	Cyazofamid	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
125	17	Cyclanilide	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
126	15	Cycloate	$(M+H)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	Confirmed
127	13	Cycloprothrin	$(M+NH_4)^+$	n.f.	n.f.	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed
128	9	Cyclosulfamuron	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
129	14	Cyflufenamid	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed

	Stock No. for evaluation of sample matrix effect	Pesticide name	Selected ion	Effect of mass resolution on practical pesticide screening Spiked sample 10 mg/L			Evaluation of practical sensitivity Mass resolution 70,000		
				Mass resolution 17,500	Mass resolution 35,000	Mass resolution 70,000	Spiked sample 1 mg/L	Spiked sample 10 mg/L	Spiked sample 100 mg/L
130	2	Cyfluthrin (isomer 1)	$(M+NH_4)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.
	2	Cyfluthrin (isomer 2)	$(M+NH_4)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.
131	2	Cyhalofop butyl	n.d.						
132	3	Cyhalothrin (Lambda)	$(M+NH_4)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
133	3	Cypermethrin (isomer 1)	$(M+NH_4)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	Confirmed
	3	Cypermethrin (isomer 2)	$(M+NH_4)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	Confirmed
134	4	Cyproconazole	$(M+H)^+$	n.f.	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
135	4	Cyprodinil	$(M+H)^+$	n.f.	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
136	4	DCIP	n.d.						
137	2	Deltamethrin	$(M+NH_4)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
138	3	Demeton-s-Methyl	$(M+H)^+$	n.f.	Confirmed	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed
139	4	Desmedipham	$(M+NH_4)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
140	6	Dialifos	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
141	15	Di-allate	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed
142	1	Diazinon	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
143	3	Dichlobenil	n.d.						
144	1	Dichlofenthion	$(M+H)^+$	n.f.	n.f.	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed
145	5	Dichlofluanid	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed
146	5	Dichlofluanid metabolite	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
147	2	Dichloran	$(M-H)^-$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.
148	17	Dichlorprop racemate	$(M-H)^-$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
149	1	Dichlorvos	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
150	2	Diclobutrazol (isomer 1)	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
	2	Diclobutrazol (isomer 2)	$(M+H)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	Confirmed
151	5	Diclocymet	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
152	7	Diclofop methyl	$(M+NH_4)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
153	9	Diclomezine	$(M+H)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	Confirmed

	Stock No. for evaluation of sample matrix effect	Pesticide name	Selected ion	Effect of mass resolution on practical pesticide screening Spiked sample 10 mg/L			Evaluation of practical sensitivity Mass resolution 70,000		
				Mass resolution 17,500	Mass resolution 35,000	Mass resolution 70,000	Spiked sample 1 mg/L	Spiked sample 10 mg/L	Spiked sample 100 mg/L
154	16	Diclosulam	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
155	3	Dicrotophos	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
156	4	Diethofencarb	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
157	2	Difenoconazole	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
158	14	Diflubenzuron	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed
159	3	Diflufenican	$(M–H)^-$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
160	4	Dimepiperate	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed
161	4	Dimethametryn	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
162	4	Dimethenamid	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
163	2	Dimethipin	$(M–H)^-$	n.f.	n.f.	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed
164	10	Dimethirimol	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
165	1	Dimethoate	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
166	6	Dimethomorph	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
167	1	Dimethylvinphos	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
168	6	Diniconazol	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed
169	8	Dioxacarb	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
170	6	Dioxathion	$(M+NH_4)^+$	n.f.	n.f.	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed
171	4	Diphenamid	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
172	4	Diphenylamine	$(M+H)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	Confirmed
173	3	Disulfoton	n.d.						
174	7	Disulfoton sulfone	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
175	6	Ditalimfos	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
176	2	Dithiopyr	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed
177	13	Diuron	$(M+H)^+$	n.f.	n.f.	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed
178	10	DMP/Tepraloxydim metabolite	n.d.						
179	11	Dymuron	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
180	1	Edifenphos	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed

	Stock No. for evaluation of sample matrix effect	Pesticide name	Selected ion	Effect of mass resolution on practical pesticide screening Spiked sample 10 mg/L			Evaluation of practical sensitivity Mass resolution 70,000		
				Mass resolution 17,500	Mass resolution 35,000	Mass resolution 70,000	Spiked sample 1 mg/L	Spiked sample 10 mg/L	Spiked sample 100 mg/L
181	2	Endosulfan (alpha-Endosulfan)	n.d.						
	2	Endosulfan (beta-Endosulfan)	n.d.						
182	7	Endosulfan sulfate	$(M–H)^-$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed
183	1	EPN	$(M+NH_4)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
184	7	Epoxiconazole	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
185	6	EPTC	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed
186	4	Esprocarb	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
187	3	Ethalfluralin	n.d.						
188	16	Ethametsulfuron-methyl	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
189	8	Ethiofencarb	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
190	1	Ethion	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
191	7	Ethofumesate	$(M+NH_4)^+$	n.f.	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
192	1	Ethoprophos	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
193	11	Ethoxyquin	$(M+H)^+$	n.f.	n.f.	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed
194	16	Ethoxysulfuron	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
195	6	Ethylchlozate	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
196	4	Etobenzanid	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
197	4	Etobenzanid metabolite	$(M–H)^-$	n.f.	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
198	4	Etofenprox	$(M+NH_4)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
199	4	Etoxazole	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
200	4	Etoxazole metabolite	n.d.						
201	3	Etridiazol	$(M+H)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.
202	1	Etrimfos	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
203	5	Famoxadone	$(M+NH_4)^+$	n.f.	n.f.	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed
204	7	Fenamidone	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
205	1	Fenamiphos	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
206	2	Fenarimol	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed

	Stock No. for evaluation of sample matrix effect	Pesticide name	Selected ion	Effect of mass resolution on practical pesticide screening Spiked sample 10 mg/L			Evaluation of practical sensitivity Mass resolution 70,000		
				Mass resolution 17,500	Mass resolution 35,000	Mass resolution 70,000	Spiked sample 1 mg/L	Spiked sample 10 mg/L	Spiked sample 100 mg/L
207	5	Fenbuconazole	$(M+H)^+$	n.f.	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
208	10	Fenbutatin oxide	n.d.						
209	2	Fenchlorphos	n.d.						
210	9	Fenhexamid	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
211	1	Fenitrothion	$(M+H)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	Confirmed
212	13	Fenobucarb	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
213	4	Fenothiocarb	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
214	4	Fenoxanil	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
215	5	Fenoxaprop-ethyl	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
216	4	Fenoxycarb	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
217	2	Fenpropathrin	$(M+NH_4)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
218	6	Fenpropimorf	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
219	13	Fenpyroximate (*E*)	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
219	13	Fenpyroximate (*Z*)	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
220	1	Fensulfothion	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
221	1	Fenthion	$(M+H)^+$	n.f.	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
222	11	Fentrazamide	$(M+H)^+$	n.f.	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
223	2	Fenvalerate	$(M+NH_4)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	Confirmed
223	6	Esfenvalerate	$(M+NH_4)^+$	n.f.	Confirmed	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed
224	6	Ferimzone (*E* or *Z* isomer)	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
	6	Ferimzone (*E* or *Z* isomer)	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
225	2	Fipronil	$(M+NH_4)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
226	7	Flamprop methyl	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
227	9	Flazasulfuron	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
228	16	Florasuram	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
229	3	Fluacrypyrim	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
230	9	Fluazifop	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed

	Stock No. for evaluation of sample matrix effect	Pesticide name	Selected ion	Effect of mass resolution on practical pesticide screening Spiked sample 10 mg/L			Evaluation of practical sensitivity Mass resolution 70,000		
				Mass resolution 17,500	Mass resolution 35,000	Mass resolution 70,000	Spiked sample 1 mg/L	Spiked sample 10 mg/L	Spiked sample 100 mg/L
231	11	Fluazinam	$(M–H)^-$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
232	2	Flucythrinate	$(M+NH_4)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
233	5	Fludioxonil	$(M+NH_4)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	Confirmed
234	13	Flufenacet	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
235	13	Flufenoxuron	$(M+H)^+$	n.f.	n.f.	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed
236	7	Flufenpyr-ethyl	$(M+NH_4)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
237	16	Flumetsulam	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
238	7	Flumiclorac pentyl	$(M+NH_4)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
239	4	Flumioxazin	$(M+H)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	Confirmed
240	2	Fluquinconazole	$(M+H)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	Confirmed
241	13	Fluridon	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
242	17	Fluroxypyr	$(M+H)^+$	n.f.	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
243	4	Flusilazole	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
244	4	Flusilazole metabolite	n.d.						
245	6	Fluthiacet-methyl	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
246	2	Flutoranil	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
247	7	Flutriafol	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
248	2	Fluvalinate	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed
249	5	Folpet	n.d.						
250	17	Fomesafen	$(M–H)^-$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
251	1	Fonofos	$(M+H)^+$	n.f.	Confirmed	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed
252	9	Foramsulfuron	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
253	16	Forchlorfenuron	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
254	3	Formothion	n.d.						
255	1	Fosthiazate	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
256	2	Fthalide	n.d.						
257	14	Furametpyr	$(M+H)^+$	n.f.	n.f.	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed

	Stock No. for evaluation of sample matrix effect	Pesticide name	Selected ion	Effect of mass resolution on practical pesticide screening Spiked sample 10 mg/L			Evaluation of practical sensitivity Mass resolution 70,000		
				Mass resolution 17,500	Mass resolution 35,000	Mass resolution 70,000	Spiked sample 1 mg/L	Spiked sample 10 mg/L	Spiked sample 100 mg/L
258	5	Furametpyr metabolite	$(M–H)^-$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.
259	14	Furathiocarb	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
260	7	Furilazole	$(M+H)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	Confirmed
261	17	Gibberellic acid	n.d.						
262	2	Halfenprox	$(M+NH_4)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
263	9	Halosulfuron methyl	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
264	16	Haloxyfop	$(M+H)^+$	n.f.	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
265	5	Hexaconazol	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
266	15	Hexaflumuron	$(M+H)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.
267	7	Hexazinone	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
268	13	Hexythiazox	$(M+H)^+$	n.f.	n.f.	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed
269	6	Hymexazol	$(M+H)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	Confirmed
270	11	Imazalil	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
271	7	Imazamethabenz-methyl	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
272	16	Imazaquin	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
273	9	Imazosulfuron	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed
274	7	Imibenconazol desbenzyl type	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed
275	7	Imibenconazole	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed
276	12	Imidacloprid	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
277	11	Inabenfide	$(M+H)^+$	n.f.	Confirmed	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed
278	6	Indanofan	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
279	14	Indoxacarb MP	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
280	16	Iodosulfuron methyl	$(M+H)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.
281	17	Ioxynil	$(M–H)^-$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
282	4	Iprobenphos	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
283	5	Iprodione	$(M–H)^-$	n.f.	Confirmed	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed
284	5	Iprodione metabolite	$(M–H)^-$	n.f.	Confirmed	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed

	Stock No. for evaluation of sample matrix effect	Pesticide name	Selected ion	Effect of mass resolution on practical pesticide screening Spiked sample 10 mg/L			Evaluation of practical sensitivity Mass resolution 70,000		
				Mass resolution 17,500	Mass resolution 35,000	Mass resolution 70,000	Spiked sample 1 mg/L	Spiked sample 10 mg/L	Spiked sample 100 mg/L
285	13	Iprovalicarb	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
286	1	Isazophos	n.d.						
287	3	Isocarbophos	$(M+H)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.
288	1	Isofenphos	$(M+H)^+$	n.f.	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
289	7	Isofenphos oxon	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
290	7	Isoprocarb	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
291	2	Isoprothiolane	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
292	11	Isouron	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
293	7	Isoxadifen-ethyl	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
294	14	Isoxaflutole	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
295	3	Isoxathion	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
296	2	Kresoxim-methyl	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
297	12	Lactofen	$(M+NH_4)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
298	6	Lenacil	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
299	6	Leptophos	n.d.						
300	14	Linuron	$(M-H)^-$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.
301	15	Lufenuron	$(M+H)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.
302	1	Malathion	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
303	17	MCPA	n.d.						
304	6	MCPB	$(M-H)^-$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	Confirmed
305	6	MCPB ethyl	$(M+H)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	Confirmed
306	3	Mecarbam	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
307	17	Mecoprop	n.d.						
308	5	Mefenacet	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
309	7	Mefenpyr-diethyl	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
310	10	Mepanipyrim	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed
311	10	Mepanipyrim metabolite	n.d.						

	Stock No. for evaluation of sample matrix effect	Pesticide name	Selected ion	Effect of mass resolution on practical pesticide screening Spiked sample 10 mg/L			Evaluation of practical sensitivity Mass resolution 70,000		
				Mass resolution 17,500	Mass resolution 35,000	Mass resolution 70,000	Spiked sample 1 mg/L	Spiked sample 10 mg/L	Spiked sample 100 mg/L
312	4	Mepronil	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
313	9	Mesosulfuron-methyl	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
314	4	Metalaxyl	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
315	13	Methabenzthiazuron	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
316	1	Methacrifos	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
317	11	Methamidophos	$(M+H)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.
318	1	Methidathion	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
319	8	Methiocarb / Mercaptodimethur	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
320	8	Methomyl	n.d.						
321	5	Methoprene	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
322	7	Methoxychlor	n.d.						
323	10	Methoxyfenozide	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
324	4	Metolachlor	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
325	8	Metolcarb (MTMC)	n.d.						
326	4	Metominostrobin (E)	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
	7	Metominostrobin (Z)	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
327	9	Metosulam	$(M+H)^+$	n.f.	n.f.	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed
328	5	Metribuzin	$(M+H)^+$	n.f.	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
329	9	Metsulfuron methyl	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
330	1	Mevinphos	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
331	2	Molinate	$(M+H)^+$	n.f.	Confirmed	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed
332	3	Monocrotophos	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
333	13	Monolinuron	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
334	6	MPMC (Xylylcarb)	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
335	2	Myclobutanil	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
336	3	Naled (Dibrom)	$(M+H)^+$	n.f.	Confirmed	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed
337	14	Naproanilide	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed

	Stock No. for evaluation of sample matrix effect	Pesticide name	Selected ion	Effect of mass resolution on practical pesticide screening Spiked sample 10 mg/L			Evaluation of practical sensitivity Mass resolution 70,000		
				Mass resolution 17,500	Mass resolution 35,000	Mass resolution 70,000	Spiked sample 1 mg/L	Spiked sample 10 mg/L	Spiked sample 100 mg/L
338	4	Napropamide	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
339	9	Naptalam	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
340	6	Nereistoxin oxalate	n.d.						
341	10	Nitenpyram	$(M–H)^-$	n.f.	n.f.	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed
342	5	Nitralin	$(M+H)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.
343	5	Nitrofen	n.d.						
344	3	Nitrothal isopropyl	n.d.						
345	7	Norflurazon	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
346	12	Novaluron	$(M–H)^-$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
347	3	Omethoate	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
348	6	OPP	n.d.						
349	7	Oryzalin	$(M+H)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	Confirmed
350	5	Oxabetrinil	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
351	3	Oxadiazon	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
352	5	Oxadixyl	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
353	8	Oxamyl	$(M+NH_4)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
354	12	Oxaziclomefone	$(M+Na)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.
355	6	Oxpoconazole fumarate	n.d.						
356	6	Oxpoconazole metabolite I	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
357	13	Oxycarboxine	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
358	3	Oxyfluorfen	$(M–H)^-$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.
359	4	Paclobutrazole	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
360	1	Parathion ethyl	$(M+H)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	Confirmed
361	1	Parathion methyl	$(M–H)^-$	n.f.	n.f.	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed
362	3	Penconazol	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
363	11	Pencycuron	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
364	3	Pendimethalin	$(M+H)^+$	n.f.	n.f.	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed

	Stock No. for evaluation of sample matrix effect	Pesticide name	Selected ion	Effect of mass resolution on practical pesticide screening Spiked sample 10 mg/L			Evaluation of practical sensitivity Mass resolution 70,000		
				Mass resolution 17,500	Mass resolution 35,000	Mass resolution 70,000	Spiked sample 1 mg/L	Spiked sample 10 mg/L	Spiked sample 100 mg/L
365	16	Penoxsulam	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
366	14	Pentoxazone	$(M+NH_4)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
367	3	Permethrin (*E* or *Z* isomer)	$(M+NH_4)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	Confirmed
367	3	Permethrin (*E* or *Z* isomer)	$(M+NH_4)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	Confirmed
368	7	Perthane	$(M+Na)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.
369	6	Phenmedipham	$(M+NH_4)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
370	5	Phenothiol	n.d.						
371	6	Phenothrin (isomer 1)	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
	6	Phenothrin (isomer 2)	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
372	1	Phenthoate	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
373	1	Phorate	$(M+H)^+$	n.f.	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
374	1	Phosalone	$(M+NH_4)^+$	n.f.	Confirmed	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed
375	3	Phosmet	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
376	1	Phosphamidon	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
377	10	Phoxim	n.d.						
378	7	Picolinafen	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
379	5	Piperonyl butoxide	$(M+NH_4)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
380	1	Piperophos	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
381	12	Pirimicarb	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
382	1	Pirimiphos methyl	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
383	4	Pretilachlor	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
384	9	Primisulfuron methyl	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
385	10	Probenazole	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
386	10	Prochloraz	n.d.						
387	3	Procymidon	$(M+H)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.
388	1	Profenophos	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
389	6	Prohydrojasmon	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed

	Stock No. for evaluation of sample matrix effect	Pesticide name	Selected ion	Effect of mass resolution on practical pesticide screening Spiked sample 10 mg/L			Evaluation of practical sensitivity Mass resolution 70,000		
				Mass resolution 17,500	Mass resolution 35,000	Mass resolution 70,000	Spiked sample 1 mg/L	Spiked sample 10 mg/L	Spiked sample 100 mg/L
390	8	Promecarb	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
391	4	Prometryn	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
392	4	Propachlor	$(M+H)^+$	n.f.	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
393	11	Propamocarb	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
394	5	Propanil	n.d.						
395	1	Propaphos	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
396	14	Propaquizafop	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
397	5	Propargite	$(M+NH_4)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
398	7	Propazine	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
399	4	Propiconazol	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
400	7	Propoxur	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
401	9	Propoxycarbazone Na	$(M+H)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.
402	3	Propyzamide	$(M+H)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	Confirmed
403	9	Prosulfuron	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
404	1	Prothiofos	$(M+H)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.
405	11	Pymetrozin	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
406	1	Pyraclofos	$(M+Na)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
407	13	Pyraclostrobin	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
408	6	Pyraflufen ethyl	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
409	13	Pyrazolynate	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
410	2	Pyrazophos	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
411	9	Pyrazosulfuron-ethyl	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
412	5	Pyrazoxyfen	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
413	3	Pyributicarb	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
414	3	Pyridaben	$(M+H)^+$	n.f.	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
415	1	Pyridaphenthion	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
416	3	Pyrifenox (*E* or *Z* isomer)	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed

	Stock No. for evaluation of sample matrix effect	Pesticide name	Selected ion	Effect of mass resolution on practical pesticide screening Spiked sample 10 mg/L			Evaluation of practical sensitivity Mass resolution 70,000		
				Mass resolution 17,500	Mass resolution 35,000	Mass resolution 70,000	Spiked sample 1 mg/L	Spiked sample 10 mg/L	Spiked sample 100 mg/L
	3	Pyrifenox (*E* or *Z* isomer)	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
417	12	Pyriftalid	n.d.						
418	6	Pyrimethanil	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
419	3	Pyrimidifen	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
420	3	Pyriminobac methyl (*E* or *Z* isomer)	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
	3	Pyriminobac methyl (*E* or *Z* isomer)	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
421	5	Pyriproxyfen	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
422	5	Pyroquilon	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
423	1	Quinalphos	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
424	2	Quinoclamine (ACN)	$(M+H)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	Confirmed
425	3	Quinoxyfen	$(M+H)^+$	n.f.	Confirmed	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed
426	3	Quintozene	n.d.						
427	6	Quizalofop-ethyl	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
428	7	Resmethrin	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
	4	Bioresmethrin	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
429	1	Salithion	$(M+H)^+$	n.f.	n.f.	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed
430	11	Sethoxydim	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
431	5	Silafluofen	$(M+NH_4)^+$	n.f.	Confirmed	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed
432	4	Simazine	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed
433	2	Simeconazole	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
434	5	Simetryn	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
435	12	Spinosyn A	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
436	12	Spinosyn D	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
437	6	Spirodiclofen	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
438	7	Spiroxamine	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
439	16	Sulfentrazone	$(M+NH_4)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
440	16	Sulfosulfuron	$(M+H)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	Confirmed

	Stock No. for evaluation of sample matrix effect	Pesticide name	Selected ion	Effect of mass resolution on practical pesticide screening Spiked sample 10 mg/L			Evaluation of practical sensitivity Mass resolution 70,000		
				Mass resolution 17,500	Mass resolution 35,000	Mass resolution 70,000	Spiked sample 1 mg/L	Spiked sample 10 mg/L	Spiked sample 100 mg/L
441	6	Sulfotep	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
442	3	Sulprophos	$(M+H)^+$	n.f.	Confirmed	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed
443	5	Swep	n.d.						
444	7	TCMTB	$(M+H)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	Confirmed
445	4	Tebuconazol	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
446	12	Tebufenozide	$(M–H)^-$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
447	4	Tebufenpyrad	$(M+H)^+$	n.f.	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
448	6	Tebupirimfos	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
449	12	Tebuthiuron	n.d.						
450	3	Tecnazene	n.d.						
451	11	Teflubenzuron	$(M+H)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.
452	3	Tefluthrin	n.d.						
453	10	Tepraloxydim	$(M–H)^-$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
454	4	Terbacil	$(M–H)^-$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
455	6	Terbucarb	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
456	1	Terbufos	$(M+Na)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
457	4	Terbutryn	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
458	14	Tetrachlorvinphos	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
459	4	Tetraconazole	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
460	3	Tetradifon	n.d.						
461	5	Tetramethrin	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
462	4	Thenylchlor	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
463	14	Thiabendazole	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
464	11	Thiabendazole metabolite/	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
465	13	Thiacloprid	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
466	6	Thiamethoxam	$(M+H)^+$	n.f.	n.f.	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed
467	9	Thidiazuron	$(M+H)^+$	n.f.	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed

	Stock No. for evaluation of sample matrix effect	Pesticide name	Selected ion	Effect of mass resolution on practical pesticide screening Spiked sample 10 mg/L			Evaluation of practical sensitivity Mass resolution 70,000		
				Mass resolution 17,500	Mass resolution 35,000	Mass resolution 70,000	Spiked sample 1 mg/L	Spiked sample 10 mg/L	Spiked sample 100 mg/L
468	16	Thifensulfuron methyl	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
469	3	Thifluzamide	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
470	3	Thiobencarb	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
471	10	Thiocyclam	$(M+NH_4)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.
472	12	Thiodicarb	n.d.						
473	8	Thiofanox	$(M+NH_4)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.
474	8	Thiofanox sulfone	n.d.						
475	8	Thiofanox sulfoxide	n.d.						
476	3	Thiometon	n.d.						
477	1	Tolclofos methyl	$(M+H)^+$	n.f.	n.f.	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed
478	6	Tolfenpyrad	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed
479	5	Tolyfluanid metabolite (DMST)	$(M+H)^+$	n.f.	Confirmed	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed
480	5	Tolylfluanid	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
481	15	Tralkoxydim	$(M+H)^+$	n.f.	n.f.	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed
482	3	Triadimefon	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
483	3	Triadimenol (isomer 1)	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
	3	Triadimenol (isomer 2)	$(M+H)^+$	n.f.	Confirmed	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed
484	2	Triallat	$(M+H)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	Confirmed
485	16	Triasulfuron	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
486	1	Triazophos	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
487	11	Tribenuron methyl	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
488	2	Tribufos (DEF)	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
489	5	Triclamide	$(M-H)^-$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
490	17	Triclopyr	$(M-H)^-$	n.f.	n.f.	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
491	7	Tricyclazole	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
492	15	Tridemorph	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
493	3	Trifloxystrobin	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed

	Stock No. for evaluation of sample matrix effect	Pesticide name	Selected ion	Effect of mass resolution on practical pesticide screening Spiked sample 10 mg/L			Evaluation of practical sensitivity Mass resolution 70,000		
				Mass resolution 17,500	Mass resolution 35,000	Mass resolution 70,000	Spiked sample 1 mg/L	Spiked sample 10 mg/L	Spiked sample 100 mg/L
494	16	Trifloxysulfuron-Na	$(M+H)^+$	n.f.	Confirmed	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed
495	10	Triflumizole	$(M–H)^–$	n.f.	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
496	10	Triflumizole metabolite	$(M–H)^–$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.
497	13	Triflumuron	$(M+H)^+$	n.f.	Confirmed	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed
498	3	Trifluralin	$(M+H)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.
499	16	Triflusulfuron methyl	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
500	10	Triforin	$(M–H)^–$	n.f.	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
501	14	Triticonazole	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
502	3	Uniconazole P	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
503	11	Vamidothion	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
504	3	Vinclozolin	$(M+NH_4)^+$	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	n.f.	Confirmed
505	7	XMC	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed	Confirmed
506	7	Zoxamide	$(M+H)^+$	Confirmed	Confirmed	Confirmed	n.f.	Confirmed	Confirmed

n.f.; not founded