

1 注．この論文は、日本食品化学学会誌に 2020年8月28日に  
2 受理され、Vol. 27(3) (2020) に掲載予定のものである。  
3 その最終原稿を、日本食品化学学会誌編集委員会の許諾を  
4 受けてここに掲載する。

5 [資料]

6 ヘリウムガス供給不足に対応した農産物中の残留農薬等  
7 の LC-MS/MS を用いる一斉試験法の適用検討

8

9 菊地博之、坂井隆敏、大倉知子、根本 了、穂山 浩

10 国立医薬品食品衛生研究所

11

12 Evaluation of simultaneous LC-MS/MS method for  
13 quantifying residual pesticides in agricultural products as  
14 a measure against the helium shortage

15

16 Hiroyuki Kikuchi, Takatoshi Sakai, Tomoko Okura, Satoru  
17 Nemoto, Hiroshi Akiyama

18

19 Division of Foods, National Institute of Health Sciences

20

21 連絡先：〒210-9501 神奈川県川崎市川崎区殿町3-2

22 5-26 国立医薬品食品衛生研究所食品部 菊地博之

23 Corresponding author: Hiroyuki Kikuchi, Division of Foods,

24 National Institute of Health Sciences, 3-25-6, Tonomachi,

25 Kawasaki-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 210-9501, Japan

26 Abstract

27 Simultaneous official methods using GC-MS/MS and  
28 LC-MS/MS for quantifying residual pesticides in  
29 agricultural products are widely used at quarantine stations,  
30 inspection laboratories, and prefectural institutes in Japan.  
31 The worldwide helium shortage led to limited helium  
32 availability and higher costs in 2019. To ensure the safety  
33 of foods, it is important to maintain a continuous  
34 monitoring system. We selected 31 pesticides that can be  
35 analyzed using GC-MS/MS official methods and attempted  
36 to quantify them using an official LC-MS/MS method. We  
37 could not set selected reaction monitoring conditions for  
38 15 of the 31 pesticides due to low ion intensity but  
39 conducted recovery tests for the remaining 16 pesticides in  
40 brown rice, soybean, peanuts, spinach, cabbage, potato,  
41 eggplant, orange, apple, and tea. The 16 pesticides were  
42 spiked into homogenized samples at the Japanese maximum  
43 residue levels established for each sample type. The  
44 coefficient of determination ( $R^2$ ) values for all the  
45 standard calibration curves showed good linearity  
46 ( $R^2 > 0.9993$ ). The results showed good recoveries for most  
47 of the ten tested agricultural products. This study suggests  
48 that the 16 selected pesticides suitable for GC-MS/MS  
49 analysis can also be quantified using the official  
50 LC-MS/MS method.

51

52 **Key words:** ヘリウムガス不足、一斉試験法、農産物、液  
53 体クロマトグラフ-タンデム質量分析計  
54 helium shortage, simultaneous analysis, agricultural  
55 products, LC-MS/MS

56

## 57 I 緒言

58 2003年(平成15年)5月の食品衛生法の一部改正によ  
59 り、食品中に残留する農薬等について、一定の量を超え  
60 て農薬等が残留する食品の販売等を原則禁止するポジテ  
61 ィブリスト制度が導入され、2006年5月に施行された。  
62 これに伴い、現在約750品目の農薬等に食品中の残留基  
63 準値が設定されている。これらの食品中の残留農薬等を  
64 検査する試験法として、一斉試験法及び個別試験法が公  
65 示試験法として厚生労働省より示されている<sup>1)</sup>。農産物  
66 を対象とした一斉試験法としては、GC/MSによる農薬等  
67 の一斉試験法(農産物)(以下、「GC/MS一斉法」という。)、  
68 LC/MSによる農薬等の一斉試験法I(農産物)(以下、  
69 「LC/MS一斉法Iという。」)及びLC/MSによる農薬等の  
70 一斉試験法II(農産物)が示されている。これらの一斉試  
71 験法は、農産物や畜水産物に残留する多種の農薬等の同  
72 時分析が可能のため、検疫所、民間の検査機関、地方衛  
73 生研究所等において広く汎用されている。

74 2019年にガスクロマトグラフ(GC)分析に重要なヘリ  
75 ウムガスの供給が世界的に大幅に不足する事態となった。

76 ヘリウムの生産量はアメリカとカタールで全世界の約  
77 90%が占められている。我が国では、ヘリウムのほぼ100%  
78 を輸入に頼っているため、産出国の国際情勢により、そ  
79 の供給量は不安定となる。また、近年では中国やアジア  
80 を中心にヘリウムの需要が増えていることも、世界的な  
81 ヘリウム不足の原因の一つと考えられている。2012年に  
82 も、ヘリウムの供給が世界的に不足する事態が生じてお  
83 り、近い将来に同様の事態となることが懸念される<sup>2,3)</sup>。  
84 農薬等の分析に汎用されているGCは、キャリアガス  
85 としてヘリウムガスを使用するため、一部の試験研究機  
86 関では、ヘリウムガス供給不足による価格高騰の影響に  
87 より、GCを用いる検査の実施が困難な状況となった。対  
88 応策として、GC使用時及び待機時のヘリウムガスの消費  
89 量を削減する方法が考えられるが、ヘリウムガス供給不  
90 足の事態が長期化した場合には、根本的な解決法とはな  
91 らない。また、代替キャリアガスとして窒素ガスや水  
92 素ガスを用いる方法もあるが、窒素ガスではイオン化効  
93 率がヘリウムガスを用いた場合に比べて低下する可能性  
94 がある。基準値が低く設定されている農薬等が多くある  
95 ことから、これらの感度低下による影響は極めて大きい。  
96 水素ガスをキャリアガスとして用いる場合には、可燃  
97 性、爆発性があるため、安全性の面でガスの取り扱いに  
98 注意する問題点がある。

99 食品の安全性を確保するためには、食品中の残留農薬  
100 等の検査体制の継続が不可欠である。本検討では、ヘリ

101 ウムガス供給不足に緊急的に対応するために、GC/MS一  
102 斉法の分析対象化合物の中から、LC/MS一斉法Iの分析  
103 対象化合物に含まれていない31種の農薬等を選定して、  
104 LC/MS一斉法Iへの適用が可能か基礎的な調査を実施し  
105 た。

106

## 107 II 実験方法

### 108 1. 試料

109 玄米、大豆、ほうれんそう、キャベツ、ばれいしょ、  
110 なす、オレンジ、りんごは、2019年に東京都内のスーパ  
111 ーマーケットで購入したものをを用いた。らっかせい、茶  
112 は、インターネットを介して購入したものをを用いた。

113

### 114 2. 試薬及び試液

#### 115 1) 標準品

116 エスフェンバレレート（純度99.4%）、エチクロゼート  
117 （純度99.7%）、キントゼン（純度99.8%）、クロゾリネー  
118 ト（純度99.3%）、クロロネブ（純度99.5%）、2,6-ジイソ  
119 プロピルナフタレン（純度99.5%）、ジフェニルアミン（純  
120 度100.2%）、ジメピペレート（純度99.9%）、テフルトリ  
121 ン（純度98.7%）、ニトロタールイソプロピル（純度99.7%）、  
122 ピロキロン（純度99.5%）、ベンフレセート（純度99.7%）  
123 は富士フィルム和光純薬製を用いた。エタルフルラリン  
124 （純度99.8%）、エンドスルファンスルフェート（純度  
125 98.5%）、オルトフェニルフェノール（純度100.0%）、キ

126 ザロホップエチル（純度 99.0%）、クロルタールジメチル  
127 （純度 98.5%）、ジスルホトン（純度 97.0%）、チオメトン  
128 （純度 44.2%）、プロパクロール（純度 99.7%）、プロパジ  
129 ン（純度 99.3%）、ブromoホスエチル（純度 98.3%）、メカ  
130 ルバム（純度 99.0%）、メトリブジン（純度 100.0%）、レ  
131 スメトリン（純度 99.0%）は関東化学製を、クロマゾン  
132 （純度 99.8%）、ビンクロゾリン（純度 99.5%）、ベノキサ  
133 コール（純度 99.0%）、ペンディメタリン（純度 98.8%）、  
134 メトキシクロール（純度 98.7%）は、シグマアルドリッ  
135 チ製を、イミベンコナゾール脱ベンジル体（純度 99.8%）  
136 は、林純薬工業製を用いた。各標準品について、純度で  
137 補正した量を精秤し、アセトニトリルに溶解して 1 mg/mL  
138 に調製したものを標準原液とした。本標準原液は暗所下、  
139 -20℃で保管した。混合標準溶液は、食品毎に 100 µg/mL  
140 に調製した各標準溶液を混合して調製した。

141

## 142 2) 試薬等

143 残留農薬試験用のアセトニトリル、トルエン、LC/MS  
144 用の蒸留水及びメタノールは関東化学製のものを用いた。  
145 塩化ナトリウム（残留農薬試験用）、酢酸アンモニウム（特  
146 級）、リン酸水素二カリウム（特級）、リン酸二水素カリ  
147 ウム（特級）、ケイソウ土（セライト No.545）は、富士  
148 ファイルム和光純薬製のものを用いた。Mega Bond Elut C18  
149 （1 g/6 mL）はアジレント製を、ENVI-Carb/LC-NH<sub>2</sub>（6 mL、  
150 500 mg/500 mg）はスペルコ製を、InertSep GC/PSA（6 mL、

151 500 mg/500 mg) は、ジューエルサイエンス製を用いた。0.5  
152 mol/L リン酸緩衝液 (pH 7.0) は、リン酸水素二カリウム  
153 52.7 g 及びリン酸二水素カリウム 30.2 g を量り採り、水  
154 約 500 mL に溶解し、1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を用  
155 いて pH を 7.0 に調整した後、水を加えて 1 L とした。5  
156 mmol/L 酢酸アンモニウム溶液は、酢酸アンモニウム  
157 0.385 g を水に溶かして 1 L とした。5 mmol/L 酢酸アンモ  
158 ニウム・メタノール溶液は、酢酸アンモニウム 0.385 g  
159 をメタノールに溶かし 1 L とした。

160

### 161 **3. 装置および測定条件**

#### 162 **1) 装置**

163 LC-MS/MS 装置は、Nexera X2 及び LCMS-8060 (島津製  
164 作所製) を用いた。ホモジナイザーは KINEMATICA 社製  
165 POLYTRON PT 10-35 GT を用い、遠心分離器は KUBOTA  
166 社製 8420 を用いた。

167

#### 168 **2) LC-MS/MS 測定条件**

169 分析カラムは、穀類、豆類、種実類、果実及び野菜の  
170 場合には、XTerra MS C18 (内径 2.1 mm、長さ 150 mm、  
171 粒子径 3.5  $\mu\text{m}$ 、Waters 製) を用いた。茶の場合には Inertsil  
172 ODS-4 (内径 2.1 mm、長さ 150 mm、粒子径 3  $\mu\text{m}$ 、ジュー  
173 エルサイエンス製) に、ガードカラムとして Inertsil  
174 ODS-4 (内径 1.5 mm、長さ 10 mm、粒子径 3  $\mu\text{m}$ 、ジュー  
175 エルサイエンス製) を接続したものをを用いた。カラム温度

176 は 40°C、注入量 5  $\mu$ L とした。移動相 A は、5 mmol/L 酢  
177 酸アンモニウム溶液、移動相 B は、5 mmol/L 酢酸アンモ  
178 ニウム・メタノール溶液とし、0.2 mL/min の送液量で以  
179 下の濃度勾配で送液した。グラジエント条件：0 分  
180 (A:B=85:15)  $\rightarrow$ 1.0 分 (A:B=60:40)  $\rightarrow$ 3.5 分  
181 (A:B=60:40) $\rightarrow$ 6.0 分 (A:B=50:50) $\rightarrow$ 8.0 分 (A:B=45:55)  
182  $\rightarrow$ 17.5 分 (A:B=5:95)  $\rightarrow$ 35.0 分 (A:B=5:95)  $\rightarrow$ 35.1 分  
183 (A:B=85:15)。

184 MS 条件は 31 種の農薬等 (イミベンコナゾール脱ベン  
185 ジル体、エスフェンバレレート、エタルフルラリン、エ  
186 チクロゼート、エンドスルファンスルフェート、*o*-フェ  
187 ニルフェノール、キザロホップエチル、キントゼン、ク  
188 ロゾリネート、クロマゾン、クロルタールジメチル、ク  
189 ロロネブ、2,6-ジイソプロピルナフタレン、ジスルホトン、  
190 ジフェニルアミン、ジメピペレート、チオメトン、テフ  
191 ルトリン、ニトロタールイソプロピル、ピロキロン、ピ  
192 ンクロゾリン、プロパクロール、プロパジン、プロモホ  
193 スエチル、ベノキサコール、ペンディメタリン、ベンフ  
194 レセート、メカルバム、メトキシクロール、メトリブジ  
195 ン、レスメトリン) を対象として、SRM 測定条件の検討  
196 を行った。MS の測定モードは、ESI のポジティブまたは  
197 ネガティブモードで測定した。インターフェース電圧は  
198 4.0 kV または、-3.0 kV とした。インターフェース温度は  
199 300°C、DL 温度は 250°C、ヒートブロック温度は 400°C と  
200 した。ネブライザーガス、ドライイングガス、ヒーティ



201 ングガスは、それぞれ、3 L/min、10 L/min、10 L/min と  
202 し、コリジョンガス（アルゴン）は 270 kPa に設定した。

203

#### 204 4. 試験溶液の調製

205 試験溶液の調製は、LC/MS 一斉法 I に準拠した。

206

#### 207 5. 添加回収試験

208 農産物 10 食品（玄米、大豆、らっかせい、ほうれんそ  
209 う、キャベツ、ばれいしょ、なす、オレンジ、りんご及  
210 び茶）を対象とした。各食品 10 g に我が国で設定されて  
211 いる基準値濃度となるように 16 種の農薬等（イミベンコ  
212 ナゾール脱ベンジル体、エチクロゼート、エンドスルフ  
213 アンスルフェート、*o*-フェニルフェノール、キザロホッ  
214 プエチル、クロマゾン、ジフェニルアミン、ジメピペレ  
215 ート、ピロキロン、プロパクロール、プロパジン、ベノ  
216 キサコール、ペンディメタリン、メカルバム、メトリブ  
217 ジン、レスメトリン）の混合標準溶液を添加して、よく  
218 混合し 30 分間程度放置した試料を用いた。LC/MS 一斉法  
219 I に従い試験溶液を調製し、2 併行で 2 日間の添加回収試  
220 験を実施した。検量線は、16 種の農薬等の混合標準溶液  
221 をメタノールで希釈して調製し、各食品の添加濃度に対  
222 して、25、50、75、100、125 及び 150% の回収率に相当す  
223 る濃度の検量溶液を調製した。各濃度に調製した検量溶  
224 液を LC-MS/MS に注入して、得られたピーク面積値を用  
225 いて検量線を作成した。また、食品毎にマトリックス添

226 加標準溶液を調製して、溶媒標準溶液から得られるピー  
227 ク面積値に対する比を求めて、試料マトリックスが  
228 LC-MS/MS測定に与える影響を評価した。

229

### 230 III 結果及び考察

#### 231 1. MS測定条件の検討

232 GC/MS一斉法の分析対象化合物の中から31種の農薬  
233 等を選定して、LC-MS/MS分析においてESIのポジティ  
234 ブ及びネガティブモードでSRM測定条件を検討した。そ  
235 の結果、15化合物（エスフェンバレレート、エタルフル  
236 ラリン、キントゼン、クロゾリネート、クロルタールジ  
237 メチル、クロロネブ、2,6-ジイソプロピルナフタレン、ジ  
238 スルホトン、チオメトン、テフルトリン、ニトロタール  
239 イソプロピル、ピンクロゾリン、ブromoホスエチル、ベ  
240 ンフレセート、メトキシクロール）においては、プリカ  
241 ーサーイオンが検出されない、またはイオン強度が著し  
242 く低くSRM測定条件を設定できなかった。これらの化合  
243 物は物理化学的な性質により、ESI法ではイオン化が困  
244 難であると考えられた。また、検出感度を向上させるた  
245 めに、誘導体化するなどの方法が考えられるが、分析操  
246 作が煩雑となり、本検討の目的とは合致しないため実施  
247 しないこととした。なお、エンドスルファンスルフェー  
248 トは定量イオン  $m/z$  418.8→97.2 のトランジションを設  
249 定することが出来たが、定性イオンは適切なプロダクト  
250 イオンが検出されなかったため設定することが出来な

251 った。SRM 条件が設定可能であった 16 化合物の保持時間、  
252 SRM 測定条件を表 1 に示した。

253

## 254 2. 添加回収試験

255 LC-MS/MS 測定が可能と考えられた 16 化合物について、  
256 添加回収実験を行った。回収率及び併行精度の結果を表  
257 2 に、LC-MS/MS 測定における試料マトリックスの影響を  
258 評価した結果を表 3 に示した。併行精度は、2 併行で 2  
259 日間の試験の結果得られた測定値を基に算出した参考値  
260 である。図 1 には、玄米の添加試料から得られた典型的  
261 SRM クロマトグラムを示した。定量を妨害するピークは  
262 なく、全ての化合物で概ね良好なピーク形状が得られた。  
263 エチクロザート、ジフェニルアミン及びレスメトリンで  
264 回収率 70%を下回る食品が複数認められた。表 3 に示す  
265 ように、エチクロザート、ジフェニルアミン、レスメト  
266 リンの各食品におけるマトリックス効果の値は、0.84～  
267 1.03 の範囲にあるため、イオン化阻害が低回収の原因と  
268 は考えにくい。そこで、低回収率となった原因を明確に  
269 するために、これらの化合物について、Mega Bond Elut  
270 C18 ミニカラム及び ENVI-Carb /LC-NH<sub>2</sub> ミニカラムから  
271 の溶出状況を混合標準溶液を用いて確認した。Mega Bond  
272 Elut C18 ミニカラムからの回収率は、ジフェニルアミン  
273 が 27%、レスメトリンは 100%であったが、エチクロザー  
274 トからは回収されなかった。ENVI-Carb /LC-NH<sub>2</sub> ミニカ  
275 ラムからの回収率は、エチクロザートが 22%、ジフェニ

276 ルアミンが 54%、レスメトリンが 100%であった。以上の  
277 ことから、エチクロザート及びジフェニルアミンが低回  
278 収となった原因は、カラム精製操作時の損失にあると考  
279 えられた。しかしながら、レスメトリンが低回収とな  
280 った原因は不明である。また、茶を試料としたときに、  
281 イミベンコナゾール脱ベンジル体とメトリブジンの回収  
282 率が 59%、66%と低回収となっている。これはマトリックス  
283 ス効果の値が 0.65、0.67 と低く、前処理操作における精  
284 製が不十分なため低回収となったものと考えられた。一  
285 方で、これら以外の化合物は、全ての食品において概ね  
286 70%以上の良好な回収率が得られた。また、マトリックス  
287 効果の値は概ね 1.00 に近い値が得られたことから、得ら  
288 れた回収率は試料マトリックスの影響を強く受けていな  
289 いものと考えられた。

290

#### 291 **IV まとめ**

292 ヘリウムガス供給不足に緊急的に対応するために、  
293 GC/MS 一斉法の分析対象化合物の中から 31 種の農薬等  
294 を選定して、LC/MS 一斉法 I により分析を行い、本法へ  
295 の適用が可能であるかを調査した。検討対象とした農薬  
296 等 31 化合物のうち、15 化合物は感度不足により、SRM  
297 測定条件を設定できなかった。一方、LC-MS/MS での測  
298 定が可能であった 16 化合物は、10 食品を対象とした添  
299 加回収試験の結果、エチクロザート、ジフェニルアミン  
300 及びレスメトリンを除き、概ね良好な回収率を得ること

301  ができた。本調査で分析対象とした 31 化合物は GC/MS  
302  一斉法の分析対象化合物であるため、本法では全ての食  
303  品で良好な回収率が得られることが確認されている。本  
304  検討により、16 種の化合物はヘリウムガスを使用しない  
305  LC-MS/MS を用いる一斉試験法においても、複数の農産  
306  物について適用性が示された。しかし、これらの化合物  
307  が LC-MS/MS を用いる一斉試験法で精度良く定量可能で  
308  あるかについては、各試験室で妥当性評価試験<sup>4)</sup>を実施  
309  して、評価基準に適合するかを確認する必要があると考  
310  えられる。

311

## 312  V 謝辞

313  本研究は厚生労働省医薬・生活衛生局食品基準審査課  
314  「ヘリウム供給不足に対応した食品中の残留農薬等の試  
315  験法の事前検討事業」により実施した。

316

## 317  VI 文献

318  1) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知”食品  
319  に残留する農薬、飼料添加物又は動物用医薬品の成  
320  分である物質の試験法”平成 17 年 1 月 24 日、食安  
321  発第 0124001 号

322  2) Nuttall, WJ., Clarke, RH., Glowacki, BA.: Stop  
323  squandering helium. Nature, **485**, 573-575 (2012).

324  3) Lin, YP., Lee, YL., Hung, CY., Chang, CF, Chen,

325 Y.: Detection of Adulterated Drugs in Traditional  
326 Chinese Medicine and Dietary Supplements Using  
327 Hydrogen as a Carrier Gas. PLoS One, **13**, e0205371.  
328 <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0205371>

329 4) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知“食品  
330 に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガ  
331 イドラインについて”平成19年11月15日、食安  
332 発第1115001号

333

334

335

336

337

338

339

340

341

342

343

344

345

346

## 3 4 7 Table.1 Parameters for the selective reaction

## 3 4 8 monitoring of 16 pesticides

3 4 9	Analyte	Retention time (min)	SRM transition			Collision energy (eV)
			ESI	Precursor ion ( <i>m/z</i> )	Product ion ( <i>m/z</i> )	
3 5 0	Imibenconazole desbenzyl	9.5	+	270.9	70.3	21
					174.3	22
3 5 1	Ethychlozate	13.0	-	237.3	165.2	19
					191.1	19
3 5 2	Endosulfan sulfate	16.3	-	418.8	97.2	25
					-	-
3 5 3	<i>o</i> -Phenylphenol	13.2	-	169.3	115.3	33
					141.3	30
3 5 4	Quizalofop-ethyl	17.5	+	373.1	299.4	19
					271.4	23
3 5 5	Clomazone	13.1	+	240.0	125.4	18
					89.3	44
3 5 6	Diphenylamine	14.7	+	170.0	93.4	24
					66.4	40
3 5 7	Dimepiperate	17.2	+	264.1	91.4	34
					119.4	18
3 5 8	Pyroquilon	9.1	+	174.0	132.4	20
					117.4	32
3 5 9	Propachlor	12.1	+	212.0	94.4	27
					170.3	12
3 6 0	Propazine	13.6	+	230.1	146.3	19
					188.4	15
3 6 1	Benoxacor	13.0	+	259.9	149.4	18
					120.3	29
3 6 2	Pendimethalin	18.4	+	282.1	212.4	10
					194.4	17
3 6 3	Mecarbam	15.0	+	330.0	227.3	8
					97.2	35
3 6 4	Metribuzin	9.4	+	215.0	187.4	17
					131.3	19
3 6 5	Resmethrin	19.6	+	339.2	128.4	34
					143.4	25

3 6 6

367 Table 2 Recoveries of 16 pesticides from ten kind of agricultural products

368

analyte	Brown rice		Soybean		Peanuts		Spinach		Cabbage		Potato		Eggplant		Orange		Apple		Tea	
	recovery (%)	RSD%	recovery (%)	RSD%	recovery (%)	RSD%	recovery (%)	RSD%	recovery (%)	RSD%	recovery (%)	RSD%	recovery (%)	RSD%	recovery (%)	RSD%	recovery (%)	RSD%	recovery (%)	RSD%
Imibenconazole desbenzyl	93	1.0	86	1.8	87	1.4	95	0.8	93	2.1	95	1.0	99	1.4	96	1.2	93	0.8	59	1.7
Ethychlozate	67	12.1	69	3.5	61	31.8	92	0.3	81	1.8	88	3.6	84	1.1	88	7.1	95	2.2	91	2.0
Endosulfan sulfate	100	1.9	89	1.8	93	2.7	101	1.3	99	1.8	96	1.1	101	1.9	104	2.4	101	0.9	92	1.2
<i>o</i> -Phenylphenol	92	11.6	72	5.4	56	4.8	100	4.3	97	9.7	82	7.1	84	3.8	97	2.4	88	11.5	70	10.1
Quizalofop-ethyl	100	1.5	86	1.2	87	5.0	96	3.4	91	3.6	87	0.3	82	4.9	95	3.3	94	2.7	89	2.1
Clomazone	93	2.2	88	3.2	92	3.1	93	0.8	96	1.3	91	2.9	95	5.6	81	16.9	93	2.1	93	4.8
Diphenylamine	85	11.2	52	2.9	66	5.4	92	0.5	76	6.8	69	1.2	56	2.9	73	3.0	86	1.5	83	2.3
Dimepiperate	97	1.3	87	5.2	72	2.4	94	1.5	93	1.7	90	7.7	94	3.1	89	2.2	97	1.9	81	3.9
Pyroquilon	88	0.6	87	3.4	85	2.6	93	0.7	90	2.0	93	0.3	94	2.5	91	1.8	92	1.7	85	1.3
Propachlor	88	2.2	83	3.3	86	1.5	92	1.1	93	2.3	93	0.9	93	1.7	89	0.4	93	1.5	84	2.7
Propazine	99	0.9	88	1.3	90	1.7	95	2.3	93	1.6	96	4.1	95	2.5	76	5.4	96	1.2	80	1.8
Benoxacor	96	1.1	86	0.9	90	1.4	97	0.9	95	2.3	95	3.1	96	0.9	87	4.1	95	2.1	88	2.7
Pendimethalin	95	0.9	79	1.6	74	3.8	93	1.9	95	2.4	94	1.9	92	1.8	98	2.7	95	1.4	81	1.5
Mecarbam	92	0.8	85	1.7	92	3.4	94	1.5	91	3.0	94	0.9	97	2.9	73	2.9	95	1.4	79	4.4
Metribuzin	94	1.0	84	1.7	89	1.6	97	1.2	92	2.0	95	0.8	98	0.6	95	1.2	95	1.2	66	1.7
Resmethrin	71	2.3	61	7.3	55	5.9	60	3.8	17	7.6	80	2.6	10	16.8	77	2.9	75	7.7	19	10.0

375  $n = 4$

376

377

378

379

380

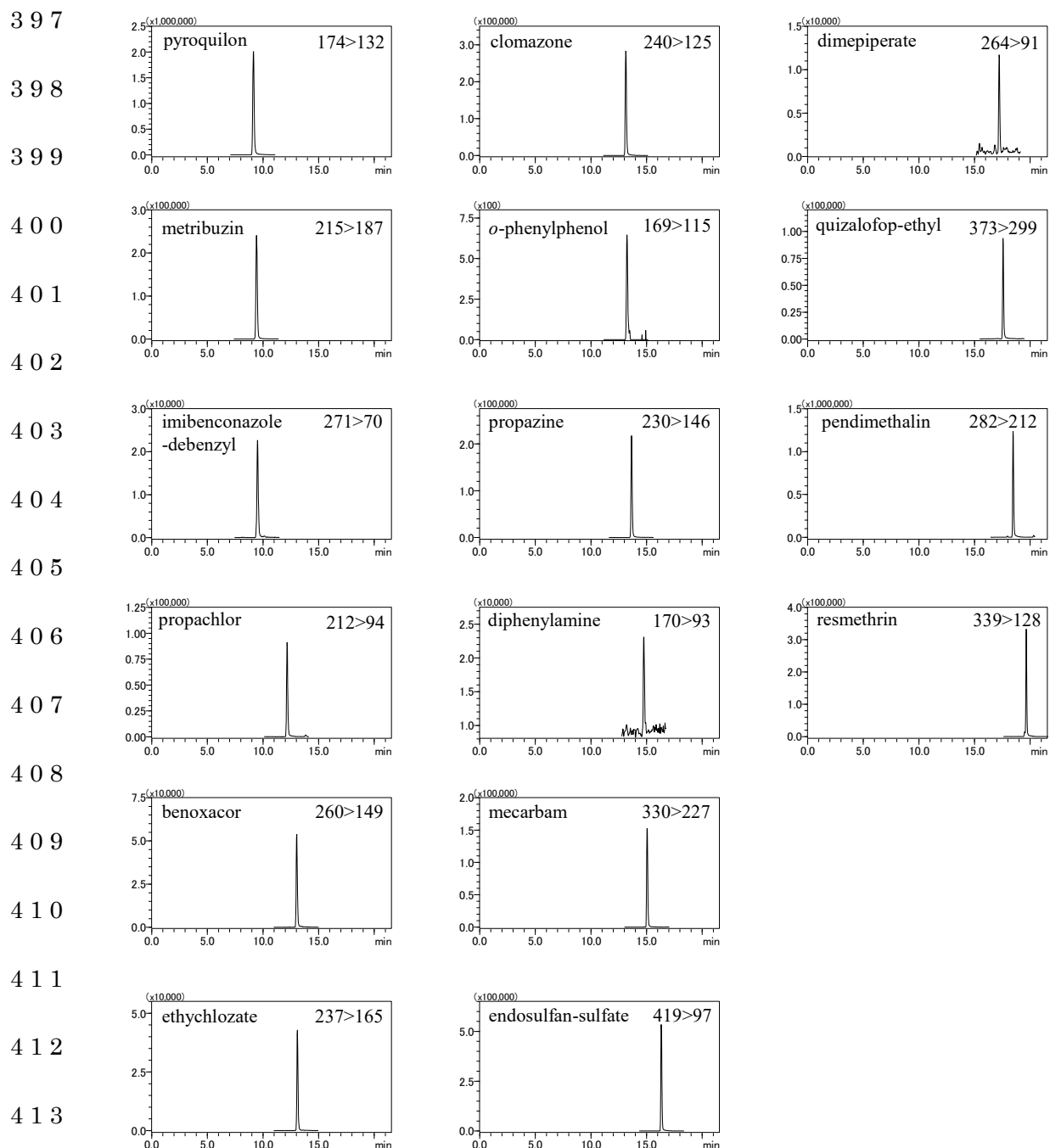


3 8 1 Table 3 Matrix effects of 16 pesticides from ten kind of agricultural products

3 8 2	Matrix effect*										
3 8 3	analyte	Brown rice	Soybean	Peanuts	Spinach	Cabbage	Potato	Eggplant	Orange	Apple	Tea
	Imibenconazole desbenzyl	0.97	0.98	0.99	0.97	0.98	0.99	0.99	0.98	0.97	0.65
3 8 4	Ethychlozate	0.97	0.96	1.00	0.99	0.99	1.00	0.99	1.01	1.01	0.96
	Endosulfan sulfate	1.00	0.97	1.00	1.00	0.99	1.00	1.00	1.03	1.00	0.94
3 8 5	<i>o</i> -Phenylphenol	0.98	1.00	0.96	1.00	0.99	1.02	1.06	1.03	1.04	0.87
3 8 6	Quizalofop-ethyl	1.00	0.99	0.99	0.97	0.99	0.99	1.00	0.97	0.99	0.95
	Clomazone	0.98	0.99	1.01	1.01	0.99	0.99	0.99	0.98	1.00	0.99
3 8 7	Diphenylamine	1.01	1.01	0.99	0.99	1.00	1.00	1.00	0.84	1.00	1.03
3 8 8	Dimepiperate	0.99	0.99	0.94	0.98	0.99	0.98	0.99	0.99	0.99	0.98
	Pyroquilon	0.99	1.00	0.99	0.99	1.00	1.00	0.99	1.00	1.00	0.93
3 8 9	Propachlor	1.00	1.00	1.01	1.00	1.00	1.00	1.02	0.97	1.00	0.94
3 9 0	Propazine	1.00	0.99	0.99	0.97	0.98	0.98	0.99	0.78	1.00	0.85
	Benoxacor	0.99	0.98	1.01	0.97	0.99	1.00	1.02	0.98	1.01	0.95
3 9 1	Pendimethalin	0.99	0.99	0.99	0.96	0.98	0.98	1.00	1.00	0.99	0.96
	Mecarbam	1.00	1.00	1.03	1.02	1.00	1.01	1.04	0.79	1.01	0.99
3 9 2	Metribuzin	0.99	0.98	0.99	0.96	0.95	0.98	1.00	0.97	0.98	0.67
3 9 3	Resmethrin	0.92	0.84	0.85	0.85	0.92	0.85	0.85	0.84	0.86	0.85

3 9 4 \* Peak areas of matrix matched standard / peak areas of solvent standard

395 Fig 1 Typical SRM chromatograms of spiked brown rice at  
396 MRL levels



414  
415  
416