

ネオニコチノイド (ハチミツ、玄米、大豆、ほうれん草)

(残留農薬用前処理装置ST-L400)



全自動固相抽出装置
ST-L400
For STQ Method

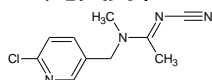
はじめに

ネオニコチノイド系殺虫剤は各国で使用されていますが、ミツバチにおいて蜂群崩壊症候群の一因とされているため、近年ではEUなど諸外国で一部使用規制が進んでいます。今回ハチミツ、玄米、大豆、ほうれん草を試料として、ネオニコチノイド系殺虫剤、フルピラジフロ、スルホキサフロ、エチプロール、フィプロニルの14成分について、試料中0.01 mg/kg (=ppm)(一律基準)となるように標準品を添加し添加回収試験を実施しました。

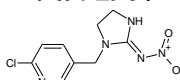
対象化合物

ネオニコチノイド系殺虫剤

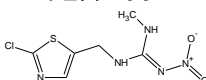
アセタミプリド



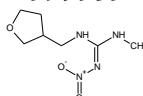
イミダクロプリド



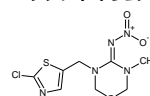
クロチアジジン



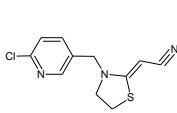
ジノテフラン



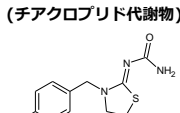
チアメトキサム



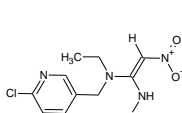
チアクロプリド



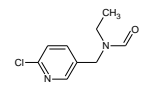
チアクロプリドアミド (チアクロプリド代謝物)



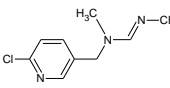
ニテンピラム



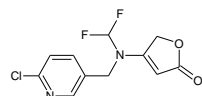
CPF (ニテンピラム代謝物)



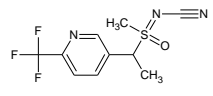
CPMF (ニテンピラム代謝物)



ブテナイド系殺虫剤 フルピラジフロ

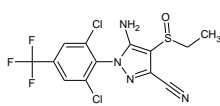


スルホキシミン系殺虫剤 スルホキサフロ

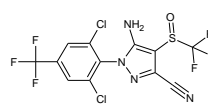


フェニルピラゾール系殺虫剤

エチプロール



フィプロニル



前処理フロー<抽出>

試料採取(表1※1)

添加水(表1※2)

手振とう 1分

静置 15分

添加 ACN 10 mL
※ACN: アセトニトリル

ホモジナイズ 13,000 rpm, 1分

添加 NaCl 1 g
クエン酸3Na・2H₂O 1 g
クエン酸2Na・1.5H₂O 0.5 g

振とう溶解 10秒

添加 MgSO₄(無水) 4 g

振とう 1分

遠心分離 3,500 rpm, 5分

ACN層抽出液

前処理<抽出>のポイント

- STQ (QuEChERS) 法をもとに、マトリックス量と水分量に応じて試料採取および水分添加を行います(表1)。
※抽出溶媒と水分量がおおむね等量になるように調整します。
- 無水硫酸マグネシウムを添加する前に3種の塩を溶かしておくことでダマになることを防ぎます。
- ハチミツは遠心分離後の試料層が薄く、アセトニトリル抽出液層と水層が混ざりやすいので注意が必要です(図1)。

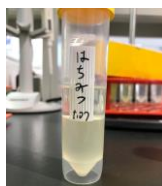


図1 遠心分離後のハチミツの様子

表1 試料採取量と水分添加量

分析試料	※1 試料採取量 (g)	※2 水添加量 (mL)
ハチミツ	5	10
玄米	5	10
大豆	5	10
ほうれん草	10	-

Sample



Information

【水分量】

ハチミツ: 17.6%
玄米: 14.9%
大豆: 12.4%
ほうれん草: 92.4%

【出典】

食品成分データベース
<http://fooddb.mext.go.jp/>

【学会】

第43回農薬残留分析
研究会講演要旨集
(P163-172)

Key Word

残留農薬分析
ネオニコチノイド
STQ法
自動前処理装置
固相抽出

AiSTI SCIENCE

Product

ST-L400
Smart-SPE PBX-20
Smart-SPE PSA-30
予冷式ドライアイス
凍結粉砕キット

株式会社アイスティサイエンス

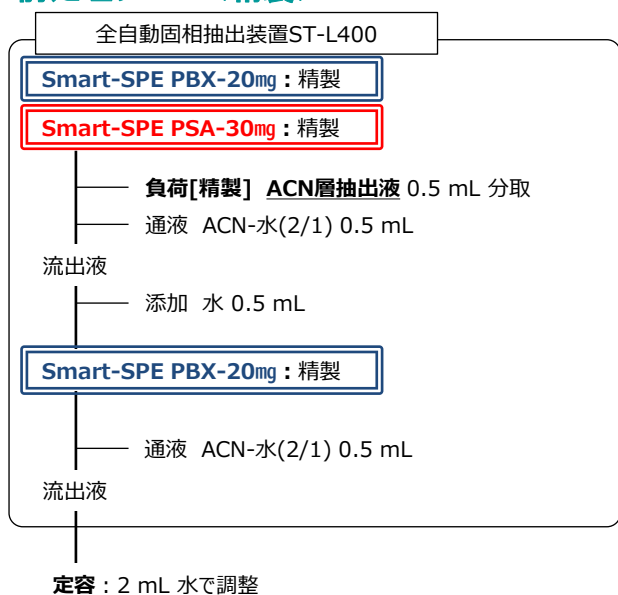
www.aisti.co.jp

お問い合わせ先

TEL. 073-475-0033

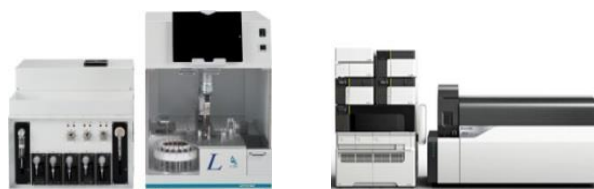
E-Mail: as@aisti.co.jp

前処理フロー<精製>



前処理<精製>のポイント

- 無極性夾雑物の除去にポリマー系固相充填剤PBXを選択することでシリカ系固相充填剤C18と比べてCPMFの回収率が向上します。
- アセトニトリル-水(2/1)で通液することでアセトニトリルを通液する場合と比べて各化合物の回収率が向上します。



全自動固相抽出装置 ST-L400 (アイステイサイエンス)

UHPLC(Nexera X2) 及びLCMS-8045 (島津製作所)

実験方法

- 粉碎方法 : 予冷式ドライアイス凍結粉碎法
- 標準溶液 : ネオニコチノイド系農薬混合標準品 (富士フィルム和光純薬) フルピラジフロ、スルホキサフロ、エチプロール、フィプロニル
- 添加濃度(試料中) : 0.01 ppm
- 最終バイアル中濃度 : ハチミツ、玄米、大豆 : 1.25 ppb
ほうれん草 : 2.5ppb
- 検量線 : 1点 : 各バイアル中濃度に調製 (絶対検量線)
- 検量線希釈溶媒 : ACN-水(2/1)

測定条件

【LC条件】
 分析カラム : Shim-pack FC-ODS, 2 mm I.D. x 150 mm, 3µm
 移動相 A液 : 0.1% 酢酸+0.5 mM 酢酸アンモニウム水溶液
 B液 : 0.5 mM 酢酸アンモニウム含有メタノール
 流速 : 0.2 mL/min
 グラジエント : B Conc. 5%(0-1 min)-99%(15-20 min)-5%(20-30 min)
 注入量 : 2 µL
 カラム温度 : 40 °C

【MS条件】
 イオン化モード : ESI positive, ESI negative

結果と考察

ほうれん草中のイミダクロプリド以外は良好な回収率および再現性が得られました(表2)。イミダクロプリドはほうれん草から添加量の10倍程度検出されたため正確に評価できませんでした(※)。クロチアニジンはマトリクスの影響を受けやすいため、ポジティブ、ネガティブの両モードで測定しています。

表2 添加回収試験結果

成分名	RT(min)	極性	添加濃度: 試料中0.01ppm (n=5)							
			ハチミツ		玄米		大豆		ほうれん草	
			バイアル中 回収率(%)	1.25ppb RSD(%)	バイアル中 回収率(%)	1.25ppb RSD(%)	バイアル中 回収率(%)	1.25ppb RSD(%)	バイアル中 回収率(%)	2.5ppb RSD(%)
CPMF	6.2	(+)	104	1.3	115	5.4	105	5.5	108	2.3
Dinotefuran	6.8	(+)	102	1.8	91	4.0	96	3.6	94	3.8
Nitenpyram	7.4	(+)	95	4.6	86	3.1	90	5.1	94	2.8
Thiamethoxam	8.3	(+)	105	0.8	90	1.5	107	1.4	97	2.1
Imidacloprid	9.3	(+)	104	3.1	92	3.1	102	3.5	140 ※	31.9
Thiacloprid Amide	7.4	(+)	100	1.8	95	3.0	111	2.9	110	1.8
Clothianidin	9.4	(+)	54	6.3	82	3.7	77	8.3	99	3.6
		(-)	105	8.3	77	15.3	100	14.6	106	12.3
Flupyradifurone	10.6	(+)	92	3.2	90	2.1	94	4.7	116	4.3
Acetamiprid	10.0	(+)	102	1.5	90	2.8	93	4.8	99	2.4
CPF	10.1	(+)	107	3.0	73	4.3	92	4.9	108	4.6
Sulfoxysafuroil	10.4	(+)	108	6.7	91	5.2	106	4.8	98	6.8
Thiacloprid	10.6	(+)	103	1.5	87	0.7	94	4.9	100	2.7
Ethiprole	14.2	(+)	106	2.7	96	3.2	110	8.1	104	2.0
Fipronil	15.1	(-)	99	1.5	99	2.5	109	5.2	96	4.5

※未知試料から添加濃度の10倍程度検出 (表記は減算後の数値)