

**QuEChERS法を用いた蜂蜜および玄米中
ネオニコチノイド系農薬の一斉分析法の検討**
○平井知里，山岸浩（福井県衛生環境研究センター）

【はじめに】

ネオニコチノイド系農薬はクロロニコチニル系殺虫剤の総称で、天然の殺虫剤といわれる「ニコチン」からその名が付けられたものである。有機リン系農薬の代替農薬として1990年代半ばから使われ始めた農薬であるが、近年ミツバチなど花粉媒介昆虫への毒性が問題視されている。EU諸国では、ミツバチへの危害を防止するためクロチアニジンなど3種類のネオニコチノイド系農薬とフェニルピラゾール系農薬フィプロニルに対し、使用規制が開始された。

ネオニコチノイド系農薬はヒトへの毒性は比較的低いとされているが、近年の研究で、一部のネオニコチノイド系農薬が哺乳類の神経系に影響を与える可能性があるとの報告がなされており、欧州ではこれらの農薬のADI、ARfDを見直す動きもある。

ネオニコチノイド系農薬は、その浸透性・残効性の高さから日本でも多用されており、同農薬との関連が疑われるミツバチ斃死や赤とんぼ減少などが各地で報告されている。ヒトが口にする食品中の残留についても消費者の関心が高まっており、ネオニコチノイド系農薬分析の必要性が増している。

そこで、本県においてもネオニコチノイド系農薬等の検査体制を整え、県内に流通する食品中の残留実態を把握することを目的として、ネオニコチノイド系農薬等の一斉分析法を検討することとした。検討には、ミツバチ斃死との関連が深い蜂蜜および玄米を試料として用いた。

今回、QuEChERS法を用いた前処理法について検討した結果、欧州で広く用いられているEuropean Committee for Standardization Standard Method EN 15662（以下、EN法）を抽出操作に用いることにより良好な結果が得られ、検討した試験法について妥当性評価を行ったので報告する。

【方法】

1) 対象農薬

アセタミプリド、イミダクロプリド、クロチアニジン、ジノテフラン、チアクロプリド、チアクロプリドアミド、チアメトキサム、ニテンピラム、CPMA、CPMF、CPF、フィプロニル、エチプロール、フロニカミド、TFNAおよびTFNGの計16化合物

2) 内部標準物質

アセタミプリド-d3、イミダクロプリド-d4、クロチアニジン-d3およびチアメトキサム-d3

3) 標準品および標準溶液

農薬標準原液：和光純薬工業(株)の残留農薬試験用標準品を各々アセトニトリルまたはメタノールに溶解して100 μ g/mLの標準原液を調製した。

農薬混合標準溶液：各標準原液を混合し、メタノールで1 μ g/mLに調製した。

内部標準原液：Sigma-Aldrich Japan社の分析用標準品をアセトニトリルに溶解して100 μ g/mLに調製した。

内部標準混合溶液：各内部標準原液を混合し、アセトニトリルで $1\mu\text{g/mL}$ に調製した。

検量線用標準溶液：混合標準溶液（各 $1\mu\text{g/mL}$ ）をメタノール・水（1:1）混液またはマトリクス溶液で適宜希釈し、 $0.5\sim 25\text{ng/mL}$ の検量線用標準溶液を調製した。試験法の妥当性評価において、定量は内部標準法を用い、各標準溶液 1mL に内部標準混合溶液（各 $1\mu\text{g/mL}$ ）を $25\mu\text{L}$ 添加した。

4) 試薬等

試薬はそれぞれ以下の製品を用いた。特に記載のないものは、下記2社の残留農薬分析用グレードを用いた。

関東化学(株)：0.1vol% ぎ酸-蒸留水（高速液体クロマトグラフィー用）、ぎ酸（高速液体クロマトグラフィー用）

和光純薬工業(株)：クエン酸水素二ナトリウム1.5水和物（和光一級）、クエン酸三ナトリウム二水和物（試薬特級）、無水硫酸マグネシウム（試薬特級）、無水酢酸ナトリウム（試薬特級）、 1mol/L 酢酸アンモニウム（高速液体クロマトグラフィー用）、メタノール（LC/MS用）、超純水（LC/MS用）

水：Milli-Q Reference 超純水装置（メルク(株)）により精製したものを用いた。

ミニカラム：(株)アイスティサイエンス製C18-30mg、C18-50mg、PSA-30mgを用いた。

セラミックホモジナイザ：アジレント・テクノロジー(株)製セラミックホモジナイザ（50mLチューブ用）を用いた。

5) 試料

蜂蜜：県内産アカシア蜜を用いた。

玄米：平成7年に県内で生産されたコシヒカリを用いた。

6) 装置および測定条件

表1、2のとおりとした。

LC移動相溶媒は、TFNAなど酸性化合物について感度良く定量するため酸性条件とした。

また、対象16化合物のMRM条件について、3200QTRAPの最適化プログラムを用いて48モニターイオンを決定し、真空部の条件を最適化した。（図1）

Positive/Negative両モードでの検出が可能な化合物については、両モードでモニターイオンを設定した。また、塩素原子には安定同位体として塩素35（存在比76%）と塩素37（存在比24%）が存在することから、分子内に塩素原子を含む化合物の一部について、塩素37含有化合物のモニターイオンを設定した。

7) 試験溶液の調製および定量

蜂蜜は試料5gに水10mLを加えて、下記の抽出操作を行った。

玄米は均一に粉砕した試料5gに水10mLを加えて30分間放置後、下記の抽出操作を行った。

①QuEChERS法の検討：試料および試料に農薬混合標準溶液を添加したものについて、図2の方法により、試験溶液を調製した。抽出操作は、EN法、AOAC Official Method 2007.01（以下、AOAC法）およびアセトニトリル/リン酸緩衝液（pH7）に

よる抽出法（以下、比較法）の3種類の方法を検討した。（表3）

精製は、アイスティサイエンス(株)が開発したSTQ法を参考に、抽出操作で得られたアセトニトリル層1mLを、C18-30mg、PSA-30mgおよびC18-50mg固相カートリッジで精製した。

得られた試験溶液および検量線用標準溶液（溶媒標準溶液）をLC/MS/MSに注入し、得られたクロマトグラムのピーク面積から絶対検量線法により定量した。

②EN法およびマトリクス標準溶液の検討：試料および試料に農薬混合標準溶液を添加したものについて、図3の方法により、試験溶液を調製した。得られた試験溶液およびマトリクス標準溶液をLC/MS/MSに注入し、得られたクロマトグラムのピーク面積から絶対検量線法により定量した。

③試験法の妥当性評価：試料および試料に農薬混合標準溶液を添加したものについて、図4の方法により、試験溶液を調製した。得られた試験溶液およびマトリクス標準溶液をLC/MS/MSに注入し、得られたクロマトグラムのピーク面積から内部標準法により定量した。

8) 添加回収試験

①QuEChERS法の検討：試料中濃度で0.1ppmになるよう添加した水、蜂蜜および玄米について2併行で試験を行い、回収率を求めた。

②EN法およびマトリクス標準溶液の検討：試料中濃度で0.01ppmおよび0.1ppmになるよう添加した蜂蜜および玄米について2併行で試験を行い、回収率を求めた。

③試験法の妥当性評価：試料中濃度で0.01ppmおよび0.1ppmになるよう添加した蜂蜜および玄米について、分析者1名が1日2併行で5日間の繰り返し試験を行った。得られた結果から選択性、定量限界、真度、併行精度および室内精度を求め、厚生労働省から通知されたガイドライン*（以下、ガイドライン）に基づいて評価した。

※厚生労働省「食品中に残留する農薬等の試験法の妥当性評価ガイドラインの一部改正について」（H22.12.24食安発1224第1号）

【結果および考察】

1) QuEChERS法の検討

QuEChERS法は2003年にAnastassiadesらのグループによって開発されたもので、ポリプロピレン製遠心管の中でアセトニトリル抽出、塩析、脱水を同時に行い、遠心分離して得られた抽出液を分散固相抽出により精製する簡便迅速な方法である。その後改良が加えられ、現在ではバッファを用いた2種類のメソッドが広く用いられている。

今回は、抽出操作について、欧州で広く用いられているEN法、米国などで用いられているAOAC法および比較法の3種類の方法で添加回収試験を行った。

その結果、水については、抽出法にEN法を用いた場合にすべての化合物で良好な回収率を得た。AOAC法と比較法については、抽出液のpHや使用した塩の影響により、酸性化合物であるTFNAおよびTFNGの回収率が低くなった。（表4）

実試料の結果については、マトリクスの影響から水での結果に比べ全体的に低くなり、EN法の結果のみを見ても、蜂蜜で3化合物、玄米で6化合物が70%を下回った。

他の二つの方法の結果を見ても、実試料の結果ではマトリクスの影響から回収率が70%を下回る化合物が増えた。

水に添加した試料では、水溶性の高いCPMAやTFNAを除きほとんどの化合物が90%以上回収されていることから、実試料で回収率が低下した原因は、試料由来のマトリクスによるイオン化抑制によるものと考えられた。

そこで抽出法についてはEN法を採用することとし、さらにマトリクスの影響を補正するため、マトリクス標準溶液を用いて定量を行うこととした。

2) EN法およびマトリクス標準溶液の検討

蜂蜜および玄米のブランク試料を試験方法に従って操作して得たマトリクス溶液で混合標準溶液を希釈し、0.5~25ng/ μ Lの検量線用標準溶液を調製した。このマトリクス標準溶液を用いて、添加試料から得られた試験液を絶対検量線法で定量した結果、溶媒標準溶液による定量で低回収率であった化合物の回収率が改善し、ほとんどの化合物について良好な回収率を得ることができた。16化合物中14化合物について、蜂蜜および玄米のいずれの試料においても回収率は70~120%の範囲内となり、CPMAとTFNAの2化合物についても、6割程度を回収することができた。(表5)

CPMAとTFNAはともに水溶性の高い酸性化合物であり、アセトニトリル/水分配時に水層に残留することが回収率低下の原因と考えられた。なお、TFNAについては、PSA固相から十分に溶出できていない可能性があることから、溶出に用いるギ酸メタノールのギ酸濃度を0.4%から2%に変更したところ、回収率の向上が見られた。

3) 試験法の妥当性評価

試験法の妥当性評価は、試験機関において農薬等の試験法を採用する際に、分析結果の信頼性を保証するため、国のガイドラインに基づき実施するものである。ブランク試料および添加試料について繰り返し試験を実施し、選択性、真度、精度および定量限界を評価する。当センターで使用している質量分析計はイオン源の極性切り替えによるPos/Neg同時測定には対応しておらず、また装置の耐圧性能も低く分析時間を一定程度必要とすることから、定量精度を向上するためには、質量分析計の感度変動によるバラツキや夾雑成分によるマトリクス効果を低減することが重要と思われた。そこで、1)および2)の結果から、抽出法にはEN法を用い、定量法にはマトリクス標準溶液を用いた内部標準法を用いて、試験法の妥当性評価を実施することとした。

蜂蜜および玄米を試料として、分析者1名が1日2併行5日間の繰り返し試験を行った。その結果、蜂蜜、玄米いずれの試料についても、CPMAを除く15化合物が選択性、定量限界、真度および精度においてガイドラインの目標値を満たした。(表6)

CPMAについては、真度は40~60%であった。また、CPMFはガイドラインの目標値を満たしたものの、真度は100%を上回った。CPMAおよびCPMFはニテンピラムの代謝物であり、CPMAについてはアセトン等の有機溶媒中で加温されることにより容易にCPMFへ変化することが知られている。このことから、CPMAで回収率が低下したのは、水溶性が高いことによる抽出時のロスに加え、精製中にCPMFへ変化したためではないかと考えた。そこで、CPMAのみを玄米に添加し試験したところ、2割程度がCPMFへ変化していた。従って妥当性評価結果においてもCPMFの

真度に変化したCPMAが寄与している可能性が高いと考えられた。

以上の結果から、CPMAだけでなく目標値を満たしたCPMFについても参考値とし、今回検討した一斉試験法で試験可能な対象化合物は、CPMAおよびCPMFを除いた14化合物とすることが適当と考えている。14化合物については、妥当性評価において良好な結果が得られたことから、本一斉分析法を用いることにより、蜂蜜および玄米中ネオニコチノイド系農薬の迅速、簡便かつ精度の良い定量が可能となった。

今後は、開発した一斉分析法を用いて県内に流通する蜂蜜および玄米の残留実態調査を進める予定である。

Analysis of Neonicotinoid Insecticides in Honey and Brown Rice by QuEChERS
Chisato HIRAI and Hiroshi YAMAGISHI (Fukui Prefectural Institute of Public
Health and Environmental Science)

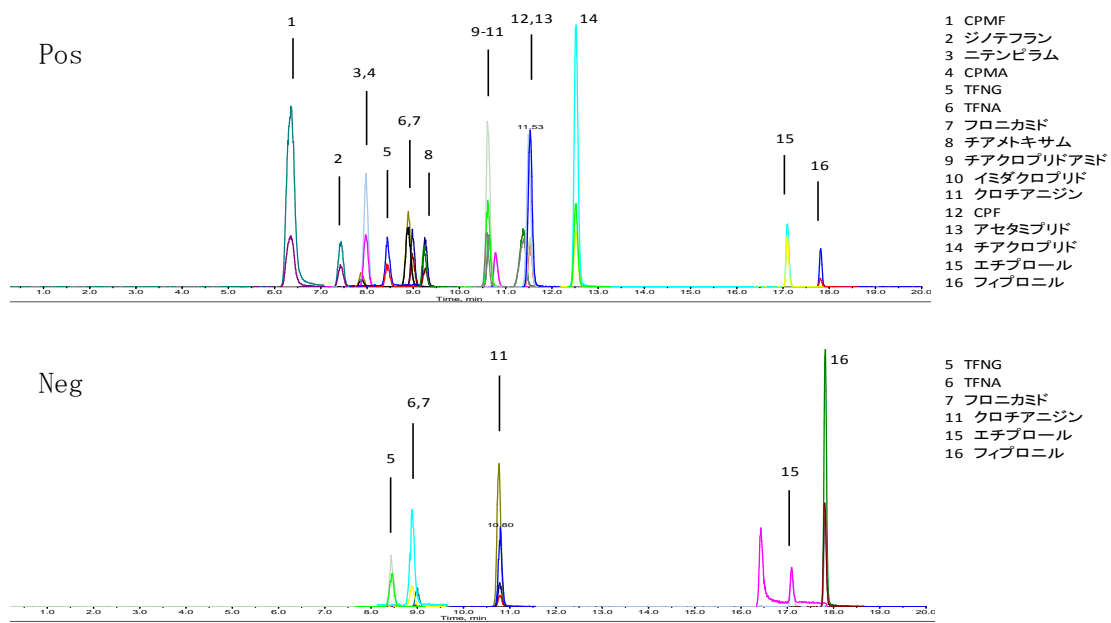


図1 MRM クロマトグラム

(抽出操作: EN法)

試料 5g

- 水 10mL (玄米: 30min 放置)
- アセトニトリル 10mL
- セラミックホモジナイザ

振とう (1分間)

- NaCl 1g
- クエン酸3Na・2水和物 1g
- クエン酸水素2Na・1.5水和物 0.5g
- 無水硫酸マグネシウム 4g

振とう (1分間)

遠心分離 (3000rpm, 5分間)

アセトニトリル層

1mLを分取、精製操作へ

(抽出操作: 比較法)

試料 5g

- 0.5mol/Lリン酸緩衝液 (pH7) 10mL (玄米: 30min 放置)
- アセトニトリル 10mL
- セラミックホモジナイザ

振とう (1分間)

- NaCl 1g
- 無水硫酸マグネシウム 4g

振とう (1分間)

遠心分離 (3000rpm, 5分間)

アセトニトリル層

1mLを分取、精製操作へ

(抽出操作: AOAC法)

試料 5g

- 水 10mL (玄米: 30min 放置)
- 1%酢酸・アセトニトリル 10mL
- 無水硫酸マグネシウム 4g
- 無水酢酸ナトリウム 1g
- セラミックホモジナイザ

振とう (1分間)

遠心分離 (3000rpm, 5分間)

アセトニトリル層

1mLを分取、精製操作へ

(精製操作)

1mLを分取

C18-30mg/PSA-30mg^{※1}に負荷、0.4%ギ酸メタノール 1mLで溶出

水 0.5mL

C18-50mg^{※2}に負荷、80%メタノール 1mLで溶出

水で4mLに定容

※1 アセトン 2mL、アセトニトリル 2mLでコンディショニング
 ※2 アセトン 2mL、80%メタノール 2mLでコンディショニング

図2 試験溶液の調製方法①

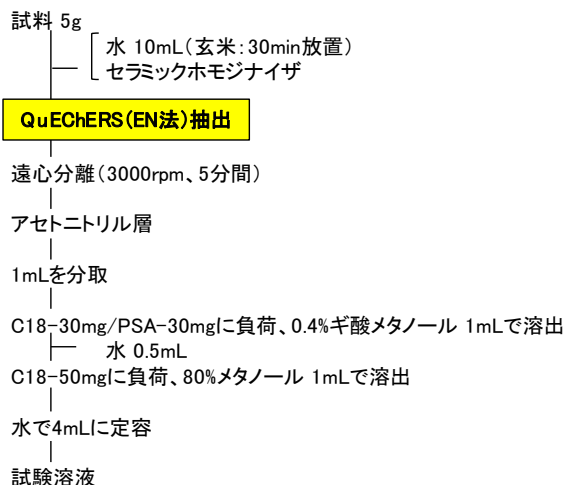


図 3 試験溶液の調製方法②

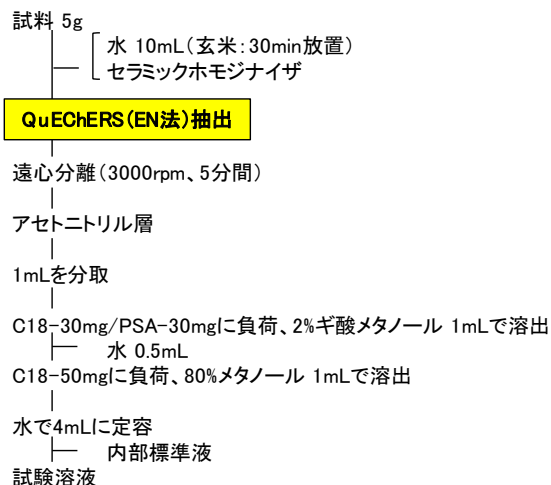


図 4 試験溶液の調製方法③

表1 装置および測定条件

| 機器 | パラメータ | 設定値 |
|-------|-------------|---|
| LC | 機器 | LC20A(島津) |
| | カラム | TSKgel ODS-100V 3μ m (2.0mmI.D.×150mm) |
| | 移動相A | 0.1%ギ酸水溶液 |
| | 移動相B | 0.1%ギ酸含有メタノール |
| | グラジエント条件 | B: 10%(0min)-10%(1min)-40%(6min)-65%(12min)-95%(15min)-95%(20min)-Stop(20.1min) |
| | 平衡化 | 7min |
| | 流速 | 0.2mL/min |
| | カラム温度 | 40°C |
| | サンプル温度 | 4°C |
| | 注入量(μ L) | 5μ L |
| MS/MS | 機器 | 3200QTRAP LC/MS/MS(ABサイエックス) |
| | イオン化法 | ESI (+)/(-) |
| | プローブ電圧 | 5500/-4000(V) |
| | イオンソース温度 | 500(°C) |
| | カーテンガス | 30psi |
| | ネブライズガス GS1 | 50psi |
| | ターボガス GS2 | 80psi |

表2 MRMトランジション

| No. | 化合物名 | Mw | RT (min) | Q1(m/z) | Q3(m/z) | No. | 化合物名 | Mw | RT (min) | Q1(m/z) | Q3(m/z) |
|-------------------|-------------------------------|-------|----------|---------|---------|------------------------|-------------------------------|-------|----------|---------|---------|
| (Positive) | | | | | | | | | | | |
| 1 | アセタミプリド_1 | 222.7 | 11.5 | 223 | 126 | 31 | TFNA_1 | 191.1 | 8.9 | 192 | 148 |
| 2 | アセタミプリド_2 | | | 223 | 99 | 32 | TFNA_2 | | | 192 | 98 |
| 3 | アセタミプリド_3 (³⁷ Cl) | | | 225 | 128 | 33 | TFNG_1 | 248.2 | 8.4 | 249 | 203 |
| 4 | イミダクロプリド_1 | 255.7 | 10.6 | 256 | 209 | 34 | TFNG_2 | | | 249 | 148 |
| 5 | イミダクロプリド_2 | | | 256 | 175 | | | | | | |
| 6 | クロチアニジン_1 | 249.7 | 10.8 | 250 | 132 | (Negative) | | | | | |
| 7 | クロチアニジン_2 | | | 250 | 169 | 35 | クロチアニジン_1 | 249.7 | 10.8 | 248 | 58 |
| 8 | ジノテフラン_1 | 202.2 | 7.3 | 203 | 129 | 36 | クロチアニジン_2 | | | 248 | 165 |
| 9 | ジノテフラン_2 | | | 203 | 87 | 37 | クロチアニジン_3 (³⁷ Cl) | | | 250 | 58 |
| 10 | チアクロプリド_1 | 252.7 | 12.5 | 253 | 126 | 38 | フィブロニル_1 | 437.1 | 17.9 | 435 | 330 |
| 11 | チアクロプリド_2 | | | 253 | 99 | 39 | フィブロニル_2 | | | 435 | 250 |
| 12 | チアクロプリド_3 (³⁷ Cl) | | | 255 | 128 | 40 | フィブロニル_3 (³⁷ Cl) | | | 437 | 332 |
| 13 | チアクロプリドアミド_1 | 270.7 | 10.5 | 271 | 126 | 41 | エチプロール_1 | 397.2 | 17.1 | 395 | 330 |
| 14 | チアクロプリドアミド_2 | | | 271 | 228 | 42 | エチプロール_2 | | | 395 | 331 |
| 15 | チアメキサム_1 | 291.7 | 9.2 | 292 | 211 | 43 | フロニカミド_1 | 229.2 | 9.0 | 228 | 81 |
| 16 | チアメキサム_2 | | | 292 | 181 | 44 | フロニカミド_2 | | | 228 | 146 |
| 17 | ニテンピラム_1 | 270.7 | 7.9 | 271 | 126 | 45 | TFNA_1 | 191.1 | 8.9 | 190 | 146 |
| 18 | ニテンピラム_2 | | | 271 | 237 | 46 | TFNA_2 | | | 190 | 69 |
| 19 | フィブロニル_1 | 437.1 | 17.9 | 437 | 368 | 47 | TFNG_1 | 248.2 | 8.4 | 247 | 146 |
| 20 | フィブロニル_2 | | | 437 | 255 | 48 | TFNG_2 | | | 247 | 163 |
| 21 | CPF_1 | 198.7 | 11.4 | 199 | 128 | 内部標準 (Positive) | | | | | |
| 22 | CPF_2 | | | 199 | 126 | 49 | チアメキサム_d3 | 294.7 | 9.2 | 295 | 214 |
| 23 | CPMA_1 | 255.7 | 7.9 | 256 | 126 | 50 | イミダクロプリド_d4 | 259.7 | 10.6 | 260 | 213 |
| 24 | CPMA_2 | | | 256 | 176 | 51 | アセタミプリド_d3 | 225.7 | 11.5 | 226 | 126 |
| 25 | CPMF_1 | 211.7 | 6.4 | 212 | 126 | 内部標準 (Negative) | | | | | |
| 26 | CPMF_2 | | | 212 | 99 | 52 | クロチアニジン_d3 | 252.7 | 10.8 | 251 | 58 |
| 27 | エチプロール_1 | 397.2 | 17.1 | 397 | 351 | | | | | | |
| 28 | エチプロール_2 | | | 397 | 255 | | | | | | |
| 29 | フロニカミド_1 | 229.2 | 9.0 | 230 | 203 | | | | | | |
| 30 | フロニカミド_2 | | | 230 | 148 | | | | | | |

表3 抽出操作の概要

| | EN法 | AOAC法 | 比較法 |
|------|---|---------------------------------------|---|
| 抽出溶媒 | MeCN | 1%酢酸/MeCN | MeCN |
| 抽出方法 | +水30min静置、 +MeCN1min振とう、 +塩1min振とう | +水30min静置、 +1%酢酸/MeCN、 塩1min振とう | +リン酸緩衝液30min 放置、+MeCN振とう、 +塩1min振とう |
| 塩 | 無水MgSO ₄ NaCl クエン酸水素2Na クエン酸3Na | 無水MgSO ₄ 無水酢酸Na | 無水MgSO ₄ NaCl |
| pH ※ | 3.3-3.5 | 5.6-5.8 | 4.0-4.2 |

※水ブランク試料における遠心後水層の実測値

表4 抽出法検討結果（回収率）

（単位％、n=2、添加濃度：0.1ppm）

| Compound | 水 | | | 蜂蜜 | | | 玄米 | | |
|--------------------|-----|-------|-----|-----|-------|-----|-----|-------|-----|
| | EN法 | AOAC法 | 比較法 | EN法 | AOAC法 | 比較法 | EN法 | AOAC法 | 比較法 |
| Acetamidrid | 96 | 90 | 96 | 84 | 82 | 82 | 72 | 72 | 71 |
| CPF | 92 | 90 | 97 | 92 | 90 | 89 | 78 | 77 | 78 |
| CPMA | 75 | 77 | 77 | 53 | 57 | 53 | 52 | 58 | 55 |
| CPMF | 100 | 94 | 100 | 100 | 92 | 101 | 89 | 93 | 96 |
| Dinotefuran | 101 | 97 | 100 | 91 | 87 | 98 | 72 | 71 | 75 |
| Ethiprole (Neg) | 90 | 84 | 88 | 99 | 94 | 96 | 71 | 71 | 77 |
| Flonicamid | 98 | 96 | 101 | 98 | 98 | 100 | 81 | 79 | 80 |
| Imidacloprid | 89 | 87 | 97 | 69 | 64 | 71 | 53 | 53 | 51 |
| Nitenpyram | 98 | 90 | 94 | 85 | 79 | 90 | 76 | 71 | 76 |
| Thiacloprid amide | 95 | 91 | 101 | 93 | 87 | 91 | 82 | 81 | 80 |
| Thiacloprid | 98 | 93 | 99 | 80 | 81 | 82 | 66 | 65 | 66 |
| Thiamethoxam | 98 | 94 | 98 | 73 | 70 | 77 | 57 | 59 | 57 |
| Clothianidin (Neg) | 99 | 94 | 94 | 98 | 92 | 94 | 63 | 59 | 61 |
| Fipronil (Neg) | 92 | 87 | 91 | 101 | 97 | 99 | 95 | 89 | 96 |
| TFNA | 80 | 34 | 69 | 68 | 11 | 43 | 59 | 22 | 43 |
| TFNG (Neg) | 93 | 32 | 83 | 91 | 14 | 63 | 79 | 20 | 67 |

表5 EN法およびマトリクス標準溶液検討結果

（単位％、n=2）

| Compound | 蜂蜜 | | 玄米 | |
|--------------------|---------|--------|---------|--------|
| | 0.01ppm | 0.1ppm | 0.01ppm | 0.1ppm |
| Acetamidrid | 107 | 87 | 81 | 98 |
| CPF | 85 | 86 | 94 | 98 |
| CPMA | 74 | 63 | 62 | 74 |
| CPMF | 104 | 88 | 102 | 100 |
| Dinotefuran | 104 | 95 | 81 | 94 |
| Ethiprole (Neg) | 95 | 99 | 106 | 104 |
| Flonicamid | 109 | 91 | 96 | 102 |
| Imidacloprid | 101 | 87 | 96 | 94 |
| Nitenpyram | 94 | 88 | 95 | 96 |
| Thiacloprid amide | 100 | 86 | 88 | 97 |
| Thiacloprid | 104 | 88 | 101 | 102 |
| Thiamethoxam | 105 | 88 | 88 | 95 |
| Clothianidin (Neg) | 100 | 95 | 102 | 100 |
| Fipronil (Neg) | 102 | 104 | 106 | 107 |
| TFNA (Pos) | 76 | 71 | 66 | 71 |
| TFNG (Neg) | 90 | 90 | 86 | 88 |

表6 妥当性評価結果

| Compound | 蜂蜜 | | | | | | 玄米 | | | | | |
|--------------------|---------|--------|----|----|-----|------|---------|--------|----|----|-----|------|
| | 回収率(%) | | 真度 | 精度 | 選択性 | 定量限界 | 回収率(%) | | 真度 | 精度 | 選択性 | 定量限界 |
| | 0.01ppm | 0.1ppm | | | | | 0.01ppm | 0.1ppm | | | | |
| Acetamidrid | 96 | 93 | ○ | ○ | ○ | ○ | 97 | 97 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| CPF | 95 | 90 | ○ | ○ | ○ | ○ | 99 | 94 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| CPMA | 46 | 56 | × | ○ | ○ | ○ | 56 | 59 | × | ○ | ○ | ○ |
| CPMF | 114 | 103 | ○ | ○ | ○ | ○ | 118 | 108 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| Dinotefuran | 89 | 91 | ○ | ○ | ○ | ○ | 93 | 95 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| Ethiprole (Pos) | 91 | 89 | ○ | ○ | ○ | ○ | 95 | 92 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| Flonicamid (Pos) | 101 | 92 | ○ | ○ | ○ | ○ | 106 | 99 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| Imidacloprid | 95 | 92 | ○ | ○ | ○ | ○ | 100 | 96 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| Nitenpyram | 91 | 94 | ○ | ○ | ○ | ○ | 98 | 96 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| Thiacloprid amide | 94 | 91 | ○ | ○ | ○ | ○ | 98 | 93 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| Thiacloprid | 96 | 92 | ○ | ○ | ○ | ○ | 103 | 97 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| Thiamethoxam | 94 | 93 | ○ | ○ | ○ | ○ | 101 | 96 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| Clothianidin (Neg) | 94 | 93 | ○ | ○ | ○ | ○ | 96 | 95 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| Fipronil (Neg) | 92 | 94 | ○ | ○ | ○ | ○ | 98 | 100 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| TFNA (Pos) | 85 | 73 | ○ | ○ | ○ | ○ | 86 | 76 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| TFNG (Neg) | 87 | 82 | ○ | ○ | ○ | ○ | 85 | 82 | ○ | ○ | ○ | ○ |