

# ネオニコチノイド (茶)

(残留農薬用前処理装置ST-L400)

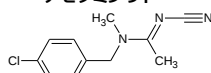
## はじめに

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。茶を試料として、ネオニコチノイド系殺虫剤、フルピラジフロン、スルホキサフロル、エチプロール、フィプロニルの14成分について、試料中0.25 mg/kg (=ppm) 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。

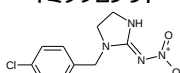
## 対象化合物

### ネオニコチノイド系殺虫剤

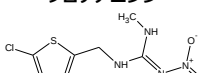
#### アセタミプリド



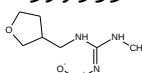
#### イミダクロプリド



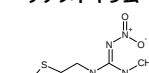
#### クロチアニジン



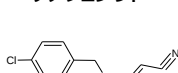
#### ジノテフラン



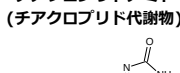
#### チアメトキサム



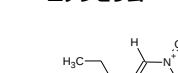
#### チアクロプリド



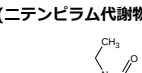
#### チアクロプリドアミド (チアクロプリド代謝物)



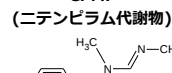
#### ニテンピラム



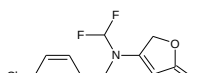
#### CPF (ニテンピラム代謝物)



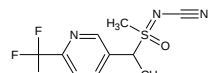
#### CPMF (ニテンピラム代謝物)



### ブテナイド系殺虫剤 フルピラジフロン

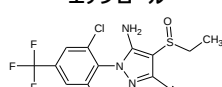


### スルホキシミン系殺虫剤 スルホキサフロル

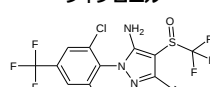


### フェニルピラゾール系殺虫剤

#### エチプロール



#### フィプロニル



## 前処理フロー＜抽出＞

### 試料採取 2g

添加 水 10mL

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・2H<sub>2</sub>O 1 g  
クエン酸2Na・1.5H<sub>2</sub>O 0.5 g

振とう溶解 10秒

添加 MgSO<sub>4</sub>(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を考慮して試料採取および水分添加を行いました。  
※試料採取量が極端に少ないと均一性および操作性が悪くなるため、2g採取としました。
- 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。

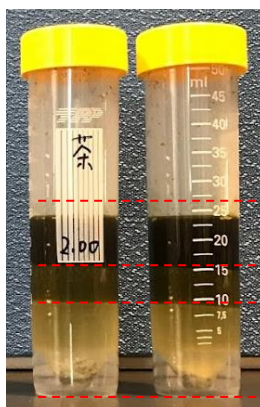


図1 茶抽出液



全自動固相抽出装置  
**ST-L400**  
For STQ Method

## Sample



## Information

【水分量】  
茶：3.1%

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

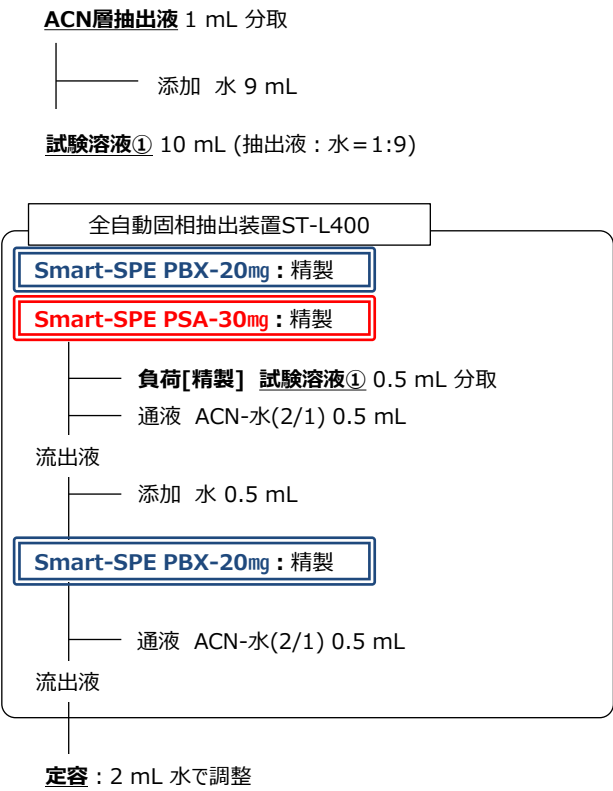
**AiSTI SCIENCE**

## Product

ST-L400  
Smart-SPE PBX-20  
Smart-SPE PSA-30

株式会社アイスティサイエンス  
[www.aisti.co.jp](http://www.aisti.co.jp)  
お問い合わせ先  
TEL. 073-475-0033  
E-Mail; [as@aisti.co.jp](mailto:as@aisti.co.jp)

前処理フロー<精製>



実験方法

- 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)フルバジフロン、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)：0.25 ppm
- 最終バイアル中濃度：1.25 ppb  
検量線：1点 : 1.25ppb
- 検量線希釈溶媒 : ACN-水(2/1)



全自動固相抽出装置  
ST-L400  
(アイスティサイエンス)

結果と考察

クロチアニジン以外の13化合物については回収率(%) 70~120、RSD(%)<15と良好な結果が得られました(表2)。クロチアニジンが低回収率となった要因はマトリックスの影響と推測され、マトリックス検量線で回収率を算出した場合は、14成分すべての化合物で良好な回収率および再現性が得られました。

前処理<精製>のポイント

- 固相抽出操作の前に水で希釈して固相負荷量を調整することで、PBX/PSAで茶抽出液に含まれるカテキン類を除去できます (図2)。※カフェインおよびエピカテキンは除去できません。
- 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。

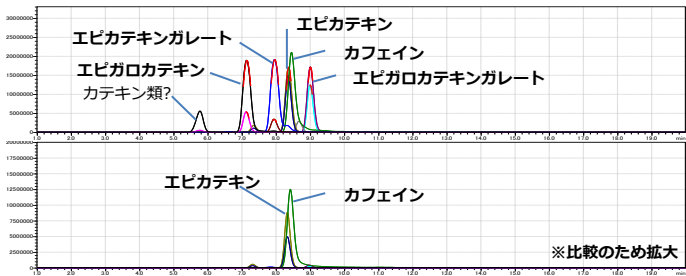


図2 茶抽出液のTICクロマトグラム(上:試料0.033g相当, 下:試料0.01g相当)

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



UHPLC(Nexera X2)  
及びLCMS-8045  
(島津製作所)

表2 添加回収試験結果

| 成分名               | RT(min) | 極性  | 添加濃度: 試料中0.25ppm (n=5) |                   |                 |                   |
|-------------------|---------|-----|------------------------|-------------------|-----------------|-------------------|
|                   |         |     | 溶媒STD                  |                   | マトリックスSTD       |                   |
|                   |         |     | バイアル中<br>回収率(%)        | 1.25ppb<br>RSD(%) | バイアル中<br>回収率(%) | 1.25ppb<br>RSD(%) |
| CPMF              | 6.2     | (+) | 111                    | 1.8               | 89              | 1.7               |
| Dinotefuran       | 6.8     | (+) | 75                     | 3.8               | 96              | 1.4               |
| Nitenpyram        | 7.4     | (+) | 113                    | 9.0               | 94              | 4.4               |
| Thiamethoxam      | 8.3     | (+) | 81                     | 2.6               | 96              | 1.9               |
| Imidacloprid      | 9.3     | (+) | 85                     | 3.5               | 92              | 3.1               |
| Thiacloprid Amide | 7.4     | (+) | 108                    | 2.3               | 89              | 2.3               |
| Clothianidin      | 9.4     | (+) | 67                     | 4.1               | 91              | 2.8               |
|                   |         | (-) | 52                     | 12.0              | 97              | 8.2               |
| Flupyradifurone   | 10.6    | (+) | 92                     | 3.3               | 98              | 3.3               |
| Acetamiprid       | 10.0    | (+) | 92                     | 0.9               | 97              | 0.9               |
| CPF               | 10.1    | (+) | 83                     | 2.4               | 97              | 2.3               |
| Sulfoxysafuro     | 10.4    | (+) | 79                     | 3.9               | 87              | 3.9               |
| Thiacloprid       | 10.6    | (+) | 85                     | 1.3               | 95              | 1.2               |
| Ethiprole         | 14.2    | (+) | 88                     | 4.3               | 88              | 4.2               |
| Fipronil          | 15.1    | (-) | 71                     | 5.0               | 70              | 4.8               |