

酒類中残留農薬分析への QuEChERS 法の導入

堀井 幸江、伊木由香理、後藤 邦康

Application of the QuEChERS Method for Analysis of Pesticide in Alcoholic Beverages

Sachie HORII, Yukari IGI, Kuniyasu GOTO

緒 言

平成18年5月から、農薬、動物用医薬品および飼料添加物についてポジティブリスト制度が施行され、約800品目の農薬等に食品中の残留基準が設定されて規制されることになった。また、規制の対象も生鮮食品の他、加工食品にも拡大され、より多くの農薬等を効率よく分析できる手法（多成分一斉分析法）が必要となり、様々な残留農薬の一斉分析法がすでに報告されている^{1)~6)}。これらの農薬等の残留検査においては、高感度で精度の高い分析法であることに加えて、迅速、簡便な分析法が要求される。

当所では現在、厚生労働省医薬食品安全部長通知（食安1129002号：平成17年11月29日）⁷⁾を基にした方法（以下通知法）で残留農薬の一斉分析を行っている⁸⁾が、この方法ではアセトニトリル抽出、塩析、溶媒の濃縮、カラムカートリッジによる精製操作を繰り返すため、煩雑な作業が多く分析に時間がかかる。

2003年に Anastassiades らにより発表された前処理方法⁹⁾は Quick（速い）、Easy（簡単）、Cheap（安価）、Effective（効果的）、Rugged（堅牢）and Safe（安全）の頭文字より QuEChERS 法と命名され、少ない使用器具および溶媒量で抽出や精製を行い、かつ濃縮操作を全く必要としないことから、短時間で多くの検体を処理することが可能であり、野菜や果実等での分析例が報告されている^{10)~14)}。一方、クロロフィルなどの色素やステロール類などについては除去効果が低い等の問題点も指摘されている^{11),14)}。

そこで、本研究では酒類中に含まれる農薬の一斉分析に QuEChERS 法を導入した分析結果について報告する。

材料と実験方法

1. 試料

市販の酒類（清酒・焼酎・果実酒・梅酒・ビール）を使用した。

2. 試薬および標準品

有機溶媒：アセトン、アセトニトリル、シクロヘキサンおよびトルエンは関東化学（株）製の残留農薬試験用を用いた。

試薬：塩化ナトリウム（残留農薬試験用 500g）、無水硫酸ナトリウム（残留農薬試験用 500g）、および無水硫酸マグネシウム（特級 500g）は関東化学（株）製を用いた。

標準品：関東化学（株）製の農薬混合標準液 22（50種）、31（85種）および34（46種）を用いた。

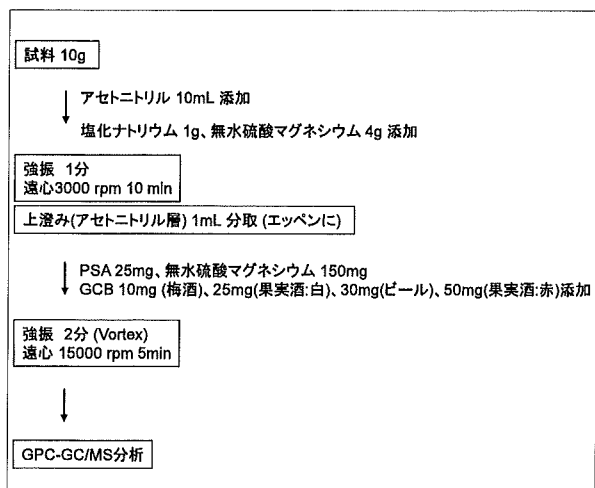
固層カラム：Supelco 社製 Supelclean ENVI-Carb/LC-NH₂、500 mg/500 mg を用いた。アセトニトリル：トルエン=3：1（v/v）混液でコンディショニングを行い、実験に用いた。

3. 装置および分析条件

GPC-GC/MS は島津製作所の Prep-Q システ

GPC部条件	
装置:LC-20A	
カラム	:Shodex OLNpak EV-200 (昭和電工(株)製)
カラムサイズ	:2φ×150 mm
移動相	:アセトン：シクロヘキサン=3：7 (v/v)
流速	:0.1 mL/min
試料注入量	:10 μL
ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS)部条件	
装置:GCMS-QP2010 (島津製作所製)	
カラム	: uncoated : deactivated silica tubing (I.D. 0.53 mm×L. 5 m) pre-column: DB-5ms (I.D. 0.25 mm×L. 5 m, df=0.25 μm) analysis: DB-5ms (I.D. 0.25 mm×L. 30 m, df=0.25 μm)
PTV	:120 °C (5 min)→(100 °C/min)→250 °C (33.7 min)
カラム温度	:82 °C (5 min)→(8 °C/min)→300 °C (7.75 min)
キャリアガス	:ヘリウム
キャリアガス圧力	:180 kPa (5 min)→(-50 kPa/min)→120 kPa (33.8 min)
イオン源温度	:200 °C
インタフェース温度	:250 °C
注入法	:スプリットレス
スキャンレンジ	:m/z 86~450
インターバル	:0.5 sec

第1図 装置および分析条件



第2図A QuEChERS法による前処理フロー

ムを用い、第1図に示す装置および分析条件の通り行った。

4. 分析方法

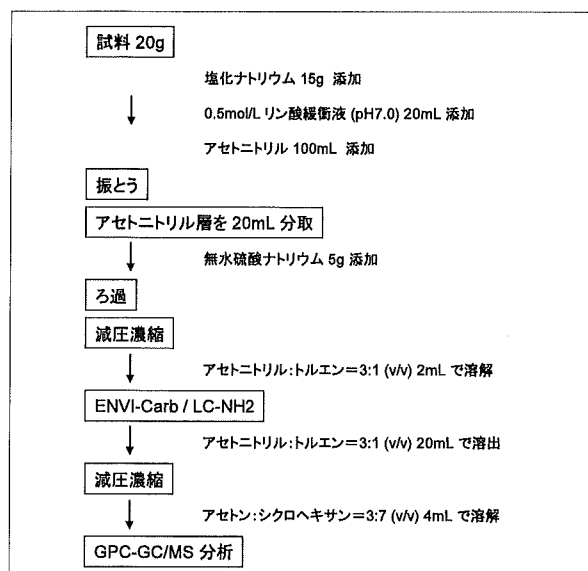
4.1. QuEChERS法

試料10gを50mL遠沈管に採取した。試料にアセトニトリル10mL、塩化ナトリウム1gおよび無水硫酸マグネシウム4gを加え、手で1分間強く振とうした。遠心分離(1610G、10分)した後、上澄みのアセトニトリル溶液1mLを1.5mLのエッペンチューブに採取した。無水硫酸マグネシウム150mg、PSA粉末(ボンデシルPSA: Varian社製)25mgを加えた。GCB粉末(グラファイトカーボンパウダーUFG-30: GL science社製)を加える場合は、果実酒(赤: 50mg; 白: 25mg)、梅酒10mg、ビール30mgをそれぞれに加えた後2分間強く振とうした。遠心分離(18370G、5分)し、上澄みを試験溶液とした(第2図A)。

4.2. 通知法⁷⁾

1) 抽出

試料20gを量り採り、塩化ナトリウム15g及び0.5mol/Lリン酸緩衝液(pH 7.0)20mL、アセトニトリル100mLを加え、振とうした。静置した後、アセトニトリル層に無水硫酸ナトリウム5gを加えて脱水し、無水硫酸ナトリウムをろ過した後、ろ液を30℃条件下でエバポレーターを用いて濃縮し、溶媒の除去を行った。残留物にアセトニトリル:トルエン=3:1(v/v)混液2mLを加えて溶解した。



第2図B 通知法を基にした前処理フロー

2) 精製

Supelclean ENVI-Carb/LC-NH₂ (500mg/500mg)に、アセトニトリル:トルエン=3:1(v/v)混液10mLを注入し、流出液は捨てコンディショニングを行った。このカラムに1)で得られた溶液を注入した後、アセトニトリル:トルエン=3:1(v/v)混液20mLを注入し、全溶出液を30℃条件下でエバポレーターを用いて濃縮し、溶媒を除去した。残留物をシクロヘキサン:アセトン=7:3(v/v)に溶かして、正確に4mLとしたものを試験溶液とした(第2図B)。

5. 添加回収試験

添加回収試験用試料として、農薬が含まれていないことを予め確認した市販の清酒、焼酎、果実酒、梅酒およびビールを用いた。これらの試料に農薬混合標準溶液21、32および34を最終試料溶液中濃度で0.1ppmとなるように添加し、上記のQuEChERS法および通知法に従って分析を行った(各n=3)。

6. 残留農薬試料

市販されている国産の果実酒20点に対して、QuEChERS法および通知法での定量値の比較を行った。

結果と考察

1. 添加回収試験

QuEChERS法による清酒、焼酎、果実酒、梅酒、

第1表 QuEChERS法による酒類別農薬成分の回収率および変動係数(%)

農薬成分	清酒		焼酎		果実酒(赤)		果実酒(白)		梅酒		ビール	
	回収率	変動係数	回収率	変動係数	回収率	変動係数	回収率	変動係数	回収率	変動係数	回収率	変動係数
Methamidophos	99	18.3	201	5.4	0	0.0	0	0.0	0	0.0	9	0.5
EPTC	77	1.7	72	3.2	267	7.2	98	2.3	79	2.9	102	1.3
Acephate	43	48.6	105	7.1	243	38.6	114	1.3	0	0.0	0	0.0
Fenobucarb	84	2.4	86	0.9	108	6.7	84	1.8	68	2.6	78	2.7
Chlorpropham	92	5.8	105	2.0	99	10.0	96	0.6	90	2.4	84	11.1
Cadusafos	112	37.3	82	2.5	99	11.2	89	3.8	87	9.0	78	2.5
Thiometon	125	31.6	83	3.5	109	0.6	113	0.7	135	3.2	106	3.3
Dimethipin	118	38.8	109	3.7	27	15.9	74	7.7	81	29.9	78	2.5
γ-BHC	85	8.4	80	2.3	89	1.0	82	0.4	65	0.7	84	2.8
Diazinon	88	6.8	82	1.1	113	5.3	82	0.0	86	2.4	78	1.4
Etrimfos	92	4.7	82	3.0	99	4.7	84	1.8	90	1.6	77	0.7
Pirimicarb	87	3.7	70	2.1	74	1.3	71	2.8	76	1.0	70	1.9
Benfuresate	85	7.2	88	0.7	80	3.5	80	1.1	79	2.7	75	1.7
Parathion-methyl	98	6.6	107	2.4	78	3.3	93	1.8	95	1.3	97	1.8
Carbaryl	21	28.9	87	1.5	104	2.7	73	5.0	144	3.2	69	3.4
Fenitrothion	93	7.3	98	1.0	81	0.9	83	1.9	86	1.8	93	2.8
Esprocarb	81	10.4	83	1.6	104	0.7	81	0.4	83	0.1	72	0.3
Dichlofluanid	60	21.8	92	2.2	94	3.7	70	0.5	70	5.3	74	1.8
Thiobencarb	85	1.0	94	0.8	93	1.2	81	1.5	79	1.4	71	1.1
Fenthion	110	2.3	84	2.0	88	1.2	78	1.7	83	1.3	84	1.0
Chlorpyrifos	84	7.4	58	2.7	79	3.1	61	1.5	80	0.8	50	2.9
Parathion	89	5.7	86	3.4	81	1.2	82	2.7	86	3.0	86	1.9
Fosfthiazate	97	15.4	111	4.1	84	7.8	81	8.1	102	8.8	96	2.4
Pendimethalin	85	6.6	67	2.9	73	1.7	73	0.4	88	1.1	78	2.6
(Z)-Pyrifenox	93	3.8	91	1.2	79	1.7	68	4.8	86	2.4	76	1.7
Captan	50	26.0	83	2.8	79	1.9	73	7.2	92	3.2	74	2.0
Phenthoate	80	6.2	91	0.6	71	9.8	73	2.4	62	2.4	85	0.7
(E)-Pyrifenox	95	6.3	84	2.9	81	2.8	72	4.3	87	4.8	74	2.4
Prothiofos	82	6.0	47	5.2	87	0.2	56	2.5	81	2.2	55	10.8
Myclobutanil	81	3.9	86	1.5	76	5.7	79	5.9	105	3.1	71	1.0
Cyproconazole	98	4.9	87	1.6	83	4.3	83	3.4	103	4.5	81	1.6
Chlorbenzilate	86	6.0	85	0.6	111	2.9	81	6.2	90	3.1	80	2.9
p,p'-DDD	84	3.4	87	1.1	105	0.1	81	5.7	97	2.6	74	1.6
Mepronil	98	5.5	83	4.5	87	4.4	81	4.7	115	4.1	75	1.5
Edifenphos	105	2.9	92	2.7	80	0.7	81	6.8	109	4.8	75	2.3
Tebuconazole	105	8.0	71	0.3	73	6.0	77	2.5	101	3.1	73	3.3
Iprodione	111	5.7	120	6.4	100	4.7	95	7.6	142	6.3	73	2.1
EPN	100	3.3	58	3.5	41	4.5	66	3.5	94	12.1	74	0.8
Tebufenpyrad	84	7.0	76	3.8	113	3.8	77	6.3	97	5.1	71	1.3
Pyriproxyfen	94	3.1	59	4.6	74	4.2	53	1.3	105	6.1	38	2.1
Acrinathrin	114	8.1	71	3.6	143	21.8	88	0.6	94	5.5	87	3.1
Pyraclufos	162	31.7	70	1.1	41	5.8	69	2.4	219	5.8	43	2.4
Permethrin	87	8.6	49	5.1	98	2.6	98	6.0	100	8.0	77	2.6
Cyfluthrin	100	15.9	78	5.9	91	11.5	82	1.2	99	7.8	89	8.8
Halfenprox	108	3.5	42	5.2	93	3.6	60	2.5	101	8.9	88	1.3
Silafluofen	87	6.2	22	4.7	103	4.2	43	0.1	87	6.3	92	8.4
Fenvalerate	79	35.6	68	4.1	100	16.5	83	2.7	126	6.5	91	3.4
Difenoconazole	122	29.1	73	7.9	57	4.0	94	2.9	208	6.2	86	1.2
Imibenconazole	93	42.1	75	6.8	21	16.4	70	11.7	243	23.9	57	1.8
XMC	95	1.4	83	1.5	125	2.8	140	6.5	82	8.9	86	1.0
Tecnazene	80	1.4	44	1.7	84	1.4	61	1.9	88	2.3	76	4.0
Propachlor	78	0.9	80	3.3	98	1.4	85	0.6	84	6.5	83	1.7
Propoxur	82	3.0	83	2.7	108	2.2	119	1.0	82	1.6	77	3.4
Monocrotophos	89	13.9	73	1.0	15	25.4	86	12.7	74	3.8	70	9.1
Benfluralin	88	2.3	84	2.4	105	1.1	78	1.0	93	1.9	98	1.0
Dicloran	122	1.6	53	0.8	113	0.8	103	4.9	72	5.1	55	20.0
Simazine	108	3.5	83	0.8	126	0.9	146	0.2	80	25.9	79	4.3
Carbofuran	93	3.3	88	3.2	110	3.0	120	0.8	72	0.7	81	2.6
Atrazine	93	2.9	82	3.2	112	2.2	105	0.4	76	6.4	81	2.7
Clomazone	87	0.7	78	3.1	101	2.0	92	2.0	81	7.3	77	4.0

Quintozene	80	2.8	38	3.2	68	5.0	52	2.0	80	0.5	63	4.1
Cyanophos	97	1.9	84	1.0	134	2.0	101	2.3	81	1.6	81	1.1
Propyzamide	84	0.2	85	2.0	103	1.7	100	3.2	76	10.3	79	1.9
Isazophos	95	3.2	83	6.6	104	2.0	87	1.6	82	1.1	88	1.8
Tri-allate	85	1.9	79	3.6	89	1.9	61	4.5	85	2.3	80	1.9
Iprobenfos	88	3.5	83	4.0	101	0.5	94	2.2	76	1.5	82	2.7
Benoxacor	81	5.6	82	4.6	107	3.5	96	1.9	76	1.9	96	0.9
Propanil	135	5.2	76	2.7	260	0.8	178	1.4	90	2.0	78	5.2
Phosphamidon	59	6.0	76	3.8	102	1.5	117	2.5	78	13.4	87	6.8
Bromobutide	77	2.4	81	2.4	101	1.1	87	2.7	78	1.2	79	1.9
Acetochlor	78	3.4	81	3.7	98	2.0	93	1.4	77	3.6	78	2.4
Chlorpyrifos-methyl	83	1.4	62	3.0	86	0.4	72	1.6	79	1.5	71	2.8
Vincolozoline	80	1.3	85	3.5	104	2.4	88	3.2	77	18.3	82	1.4
Ametryn	93	0.8	79	3.1	105	2.7	95	2.3	87	17.3	74	1.3
Prometryn	89	1.8	89	3.0	92	13.1	86	9.7	82	18.7	80	1.3
Metalaxyl	78	1.8	83	2.9	70	1.8	104	3.6	70	14.4	75	5.3
Ethofumesate	71	1.3	81	1.9	98	1.2	101	15.3	76	4.8	114	0.9
Quinoclamine	122	4.5	2	71.0	80	7.3	17	11.5	76	5.4	8	8.8
Bromacil	129	1.5	83	2.0	104	5.9	142	2.2	99	2.7	112	6.4
Fenpropimorph	90	0.9	74	4.1	91	3.5	81	2.5	75	10.4	85	2.0
Triadimefon	77	2.1	81	4.5	95	1.3	100	3.7	83	1.6	74	0.9
Chlorthal-dimethyl	77	1.7	83	2.4	96	2.4	81	3.2	73	2.3	83	0.7
Nitrothal-isopropyl	84	1.1	73	1.6	105	1.9	86	1.7	80	1.5	89	2.2
Fthalide	85	4.6	13	70.7	57	10.7	71	4.9	72	9.5	24	30.2
Bromophos	83	1.2	58	3.9	84	0.9	75	3.4	86	3.1	60	4.8
Diphenamid	80	1.4	78	4.1	98	2.6	108	1.0	76	15.5	79	2.1
Dimethametryn	88	2.5	80	3.9	93	3.1	93	2.1	84	15.8	80	0.6
Allethrin	87	6.3	88	8.3	126	14.5	90	4.6	74	8.9	79	2.1
Dimepiperate	81	3.6	81	3.3	92	1.0	90	0.6	81	12.6	81	1.7
Methidathion	97	3.3	86	1.8	117	0.6	150	3.3	87	18.1	83	0.9
Fenothiocarb	133	1.1	73	0.4	157	1.3	136	4.8	75	2.3	59	11.6
Tetrachlorvinphos	86	1.1	86	3.6	103	1.3	113	4.3	87	18.4	79	3.3
α -Endosulfan	73	1.4	80	9.1	84	4.2	76	5.9	76	6.2	77	3.1
Imazamethabenz-methyl	23	31.7	58	5.8	74	7.0	1	24.3	5	36.0	0	0.0
Flutriafol	83	4.7	86	1.4	122	2.0	114	1.0	81	0.3	80	1.9
Fenamiphos	138	2.4	94	2.1	140	1.1	152	2.3	85	0.6	106	0.6
Napropamide	82	0.8	59	4.0	94	2.9	98	4.5	86	7.3	65	4.7
Isoxathion oxon	106	2.2	83	12.7	136	1.4	157	11.6	106	3.0	114	2.4
Isoprothiolane	87	1.2	85	2.6	113	4.1	115	3.4	75	1.1	85	2.0
(E)-Metominostrobin	84	1.0	85	2.0	105	2.8	115	1.8	85	12.3	83	1.0
Profenofos	84	0.8	77	6.0	86	8.6	95	2.5	78	4.7	82	6.3
Tribufos	78	1.1	72	0.8	82	2.8	85	2.0	80	9.0	78	7.1
Oxadiazon	78	0.4	82	3.8	95	0.4	84	1.5	83	7.2	81	0.8
Flamprop-methyl	77	1.2	74	4.4	92	2.7	110	2.1	80	18.7	80	0.8
Oxyfluorfen	94	0.8	77	2.0	112	2.2	105	1.7	77	1.8	96	2.2
Buprofezin	78	1.7	79	4.6	87	0.9	93	2.0	76	8.7	83	3.1
Azaconazole	90	7.8	87	1.0	131	1.5	119	1.5	86	1.5	93	0.7
Bupirimate	77	3.8	69	3.8	79	3.4	91	4.0	74	11.1	102	3.3
(Z)-Metominostrobin	82	2.1	84	5.5	106	0.8	120	2.6	74	1.4	81	1.7
Isoxathion	96	1.3	81	1.9	109	1.1	117	2.2	74	2.5	74	0.7
β -Endosulfan	84	3.0	73	4.0	89	5.6	95	4.3	88	9.6	88	4.6
Oxadixyl	74	5.0	85	1.7	128	8.5	124	5.7	231	10.1	74	1.2
Ethion	86	0.3	83	1.2	103	2.5	90	1.2	71	0.8	91	1.2
Fluacrypyrim	77	2.4	82	1.4	92	1.9	87	2.7	84	0.7	75	0.6
Carfentrazone ethyl	81	1.8	70	3.8	92	3.8	106	3.0	88	13.7	70	1.8
Benalaxyl	80	0.1	82	2.8	93	2.7	104	1.9	82	15.6	78	1.4
Quinoxifen	85	0.6	33	1.7	53	6.6	45	4.8	47	26.1	11	20.4
Norflurazon	87	8.7	0	0.0	99	5.7	144	28.3	116	0.7	54	3.2
Trifloxystrobin	81	2.2	77	3.3	94	0.9	91	1.5	86	13.4	77	2.6
Hexazinone	97	2.8	93	2.0	165	1.5	135	1.0	103	2.8	85	1.8

Dicrofop-methyl	108	2.2	78	1.4	135	0.6	100	5.6	94	20.4	73	3.5
Propargite	101	5.0	93	2.7	118	3.0	103	1.1	89	1.5	109	2.3
Pyridaphenthion	113	1.3	65	2.7	140	2.8	170	3.4	86	0.6	77	2.2
Phosmet	116	1.3	67	1.2	119	2.8	173	4.1	87	2.4	50	8.1
Bromopropylate	85	3.8	79	4.3	101	2.9	90	1.4	72	1.4	86	1.2
Piperophos	92	1.8	88	2.9	122	2.3	105	2.5	75	4.4	89	1.5
Methoxychlor	82	0.1	81	5.5	99	1.3	94	1.4	81	2.0	79	1.5
Tetradifon	90	4.2	76	9.3	116	2.2	111	2.0	72	3.15	73	1.9
Phenothrin	89	3.6	57	6.0	92	4.3	87	4.0	89	16.06	87	5.4
Pyrazophos	123	2.2	49	2.6	98	2.8	94	5.4	71	2.90	40	10.4
Fenbuconazole	101	4.3	48	11.6	115	1.0	99	3.5	95	7.44	58	5.1
Flumioxazin	95	1.6	99	3.5	103	2.9	145	1.3	152	1.81	105	2.1
Flumiclorac-pentyl	109	3.2	93	7.7	146	2.9	137	25.6	141	7.42	78	3.5
Tolfenpyrad	130	5.3	13	41.4	82	10.7	83	10.7	144	9.04	41	12.4
Dichlorvos	76	1.9	68	3.0	94	4.9	70	5.5	63	3.5	102	4.9
Butylate	83	0.9	80	1.9	87	7.5	86	1.9	83	1.2	96	2.0
Isoproc carb(MIPC)	90	2.2	85	3.4	108	1.9	77	2.6	77	1.4	108	1.3
Ethoprophos	94	0.8	87	2.0	116	0.8	72	0.8	79	6.2	110	2.5
Bendiocarb	105	3.8	102	4.4	124	15.1	61	2.3	73	15.2	105	6.4
α-BHC	90	0.6	82	1.3	95	1.8	74	3.7	80	6.2	94	0.2
β-BHC	99	3.6	83	1.7	118	3.2	79	13.6	75	6.7	111	2.7
Terbufos	124	0.8	88	0.8	108	0.4	88	3.5	90	1.4	108	3.4
δ-BHC	99	1.0	95	7.6	109	2.3	72	12.7	75	14.5	106	0.8
Tefluthrin	95	4.4	83	0.8	98	0.4	86	1.4	87	1.9	113	4.5
Ethiofencarb	241	5.6	180	5.4	217	15.7	118	3.2	109	2.8	116	9.5
Tolclofos-methyl	92	2.8	72	0.1	91	0.7	72	2.4	80	3.1	104	1.4
Methiocarb	143	0.6	131	7.9	134	11.0	103	1.8	107	2.4	91	4.5
Pirimiphos-methyl	90	1.1	79	1.3	93	0.5	78	2.5	83	0.9	111	4.1
Malathion	99	2.3	100	3.1	100	0.2	86	0.2	87	2.5	107	2.6
Diethofencarb	106	0.8	97	6.8	114	1.2	79	2.5	83	0.4	96	5.7
Metolachlor	90	0.9	79	2.0	90	1.1	81	1.5	80	2.6	107	7.4
(Z)-Dimethylvinphos	98	0.3	105	0.2	105	1.0	84	0.6	86	0.4	86	1.6
Isophenphos oxon	90	4.7	99	2.3	85	1.5	84	2.6	87	2.0	90	3.8
Chlorfenvinphos(E/Z)	105	12.7	97	12.2	98	9.8	86	7.8	92	6.2	96	7.5
Isophenphos	96	1.9	85	0.6	91	1.5	83	0.7	86	2.5	90	4.2
Quinalphos	106	5.4	67	0.9	98	3.0	65	2.7	83	1.3	87	3.0
Triadimenol	104	5.9	100	5.6	110	2.3	83	3.7	92	6.5	96	2.3
Chinomethionat	166	10.6	40	21.7	110	1.4	29	20.3	28	4.5	113	5.7
Paclbutrazol	102	2.7	89	2.7	99	1.9	89	0.6	91	2.3	84	6.2
Flutolanil	96	5.9	88	1.4	94	2.1	80	0.5	82	1.6	94	3.5
Pretilachlor	89	2.8	86	2.8	98	2.0	83	0.4	87	2.5	109	2.5
p,p'-DDE	88	1.4	83	4.7	84	0.9	87	1.4	90	2.4	109	2.5
Flusilazole	94	4.1	87	0.2	85	1.2	91	0.4	95	4.0	86	11.6
Fensulfothion	119	3.5	87	6.2	119	9.7	122	1.9	138	1.2	0	0.0
Lenacil	123	1.3	114	4.0	115	2.6	115	3.3	120	0.7	462	13.1
Propiconazole	106	4.6	79	6.1	95	12.2	96	4.0	100	5.7	90	5.0
Thenylchlor	90	0.9	81	2.9	82	4.2	90	0.3	92	2.5	109	5.6
Captafol	46	34.7	111	4.1	114	25.5	130	18.6	139	9.2	108	1.8
Acetamidprid	130	29.7	33	41.4	73	1.1	198	11.9	52	6.4	454	27.7
Phosalone	128	1.4	66	1.7	103	1.4	56	2.8	111	3.0	21	37.0
Mefenacet	135	1.0	74	1.4	107	4.0	75	5.6	118	4.6	100	11.4
Cyhalothrin	95	5.8	79	8.3	91	4.2	91	2.5	91	3.8	105	6.5
Fenarimol	97	2.4	85	4.6	91	2.2	100	2.1	105	2.5	109	3.5
Bitertanol	108	4.7	82	7.0	98	3.3	90	6.0	111	3.0	87	7.0
Pyridaben	99	1.0	77	1.1	88	1.7	88	1.5	98	1.6	102	6.9
Cypermethrin	108	9.7	75	15.6	96	10.5	86	5.8	132	4.2	100	8.4
Flucythrinate	108	6.3	71	7.3	87	10.8	80	2.3	91	2.1	87	5.2
Pyrimidifen	121	2.5	45	0.1	62	3.8	32	13.3	75	6.6	1	11.4
Fluvalinate	119	7.6	72	4.1	100	4.5	87	3.4	104	3.7	76	5.3
Deltamethrin	130	3.0	66	1.2	112	2.3	78	10.3	120	4.3	89	4.3

トリシクラゾールについてはGPCの分析条件に含まれていないためGC/MSで分析されない。

農薬成分 ……異性体を含む農薬成分。回収率および変動係数は異性体の平均値。

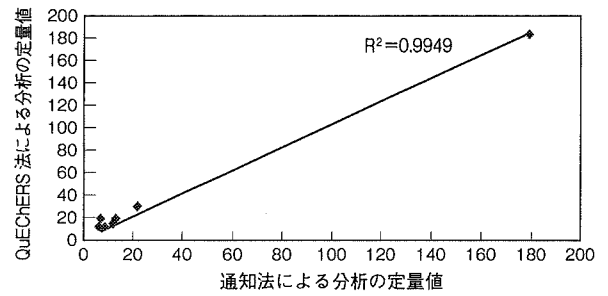
……回収率<50%, 150%<回収率, 20%<変動係数

……50%≤回収率<70%, 120%<回収率≤150%, 変動係数≤20%

第2表 分析可能と判断した農薬数

	通知法	QuEChERS法
清酒	158	141
焼酎	150	134
果実酒	156	(赤) 125/ (白) 122
梅酒	157	138
ビール	169	133

ビールにおける農薬回収率および変動係数を第1表に示した。添加回収率が70～120%かつ変動係数が20%以下、検出限界が0.01ppm以上であった農薬を分析可能と判断すると、QuEChERS法による分析で分析可能な農薬数が最も多かったのは清酒で141成分であった。QuEChERS法による精製では、通知法⁵⁾と比較して分析可能な農薬数は減少するが(第2表)、分析時間や必要経費の削減、手順の簡素化という点において有効で、酒類の分析に応用することができると思われた。対象化合物の許容回収率には複数の報告があり、スクリーニング分析における下限を50%、上限を150%とするものが多い^{1),4),5),6),15)}。添加回収率が50～150%かつ変動係数が20%以下である農薬成分を、スクリーニング分析が可能である農薬と判断



第3図 分析法の違いがカルバリル定量値に及ぼす影響

すると、QuEChERS法でも全ての酒類において約90%の農薬成分の分析が可能であった。

2. 残留農薬試料

酒類の分析に対する実用性を検証するために、市販の国産果実酒20点を材料に、通知法とQuEChERS法による定量値の比較を行ったところ、分析が可能と判断した農薬成分中からカルバリル、イプロジオン、メタラキシル、オキシサジキシル、およびジエトフェンカルブの5農薬成分が検出された。検出されたいずれの農薬もブドウの残留基準値(カルバリル：1ppm、イプロジオン：25ppm、メタラキシル：1ppm、オキサジキシル：1ppm、ジエトフェンカルブ：5ppm)より大幅に低い値であった。また、輸入果実酒に

第3表 国産果実酒中に検出された農薬(ppb)

	通知法			sample No.																			
	回収率 (%)	変動係数 (%)	定量限界	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Carbaryl	97	4.4	5.0		8	22	179	※	8		13					8	7		12				
Iprodione	84	11.9	20.0		※	※	133	※	※	※	※					※	85		86			20	※
Metalaxyl	84	5.5	10.0	26		38									※						22		※
Oxadixyl	79	3.8	20.0									※	※				※						
Diethofencarb	93	2.7	10.0				※																

	QuEChERS法						sample No.																			
	回収率 (%)		変動係数 (%)		定量限界		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
	赤	白	赤	白	赤	白																				
Carbaryl	104	73	2.7	5.0	10.0	11.0		16	28	183	14	11		16					11	11		13				
Iprodione	100	95	4.7	7.6	16.0	22.0		22	17	130	18	20	17	16					※	72		65			23	※
Metalaxyl	70	104	1.8	3.6	10.0	11.0	29		32			12						※						15		※
Oxadixyl	128	124	8.5	5.7									※	※	※	※				※				※		
Diethofencarb	114	79	1.2	2.5	20.0	20.0				※																

※……検出限界<※<定量限界
 Sample No.1～12…果実酒(赤)
 Sample No.13～20…果実酒(白)

については、過去に残留農薬の調査が行われており、イプロジオン、メタラキシル等の農薬が検出されている¹⁵⁾。

検出された5農薬のうち、カルバリル、イプロジオン、ジエトフェンカルブの通知法とQuEChERS法による定量値に大きな差は見られなかった(第3表)。例えば、カルバリルについて通知法による分析とQuEChERS法による分析の定量値を比較すると、その定量値間に高い相関($r^2=0.99$)がみられた(第3図)。メタラキシルとオキサジキシルでは、通知法とQuEChERS法による分析では結果が異なった。メタラキシルは、No.6の試料で通知法では農薬が検出されなかったが、QuEChERS法で分析した場合、12ppbと定量された。オキサジキシルは、回収率および変動係数からQuEChERS法ではスクリーニング分析が可能と判断したが、通知法による分析では、No.9、10、14の試料から農薬が検出されたのに対し、QuEChERS法による分析ではNo.7、8、9、10、14、17の試料から農薬が検出された。この結果はQuEChERS法の回収率が高いために生じたものと推察される。そのため、QuEChERS法でスクリーニング分析が可能と判断して分析した結果、その農薬成分が検出された試料については、個別試験法で詳細に調査を行う必要がある。

摘 要

食品中残留農薬分析における簡易分析法として提唱され、野菜や果物で多数適用が報告されているQuEChERS法を酒類の分析に導入しその実用性を評価した。調査対象農薬のうち、最も多くの成分が分析可能であったのは、清酒で141農薬成分が分析可能であった。その他の酒類では、焼酎134、果実酒(赤)125、果実酒(白)122、梅酒138、ビール133農薬成分が分析可能と判断した。

国産果実酒を対象に、QuEChERS法と厚生労働省により発表されている一斉試験法での定量値の比較を行った。農薬成分によって結果は異なったが、添加回収試験から分析可能と判断した成分については、定量値に大きな違いは見られなかった。よって、QuEChERS法は、分析対象農薬数が減少するものの、分析時間や必要経費の削減、手順の簡素化という点において有効で、酒類の分析に応用できると思われる。

参 考 文 献

- 1) 秋山由美, 矢野美穂, 三橋隆夫, 武田信幸, 辻正彦: 食品衛生学雑誌: 37(6), 351-362 (1996)
- 2) 柿本芳久, 大谷有二, 船木紀夫, 条照雄: 食品衛生学雑誌: 44(5), 253-262 (2003)
- 3) 柿本芳久, 苗床義隆, 岩崎吉哉, 中村茂, 龍口久子: 食品衛生学雑誌: 46(4), 153-160 (2005)
- 4) 畠山えり子, 梶田弘子, 菅原隆志, 佐々木陽, 高橋悟, 小向隆志: 食品衛生学雑誌: 47(4), 137-144 (2006)
- 5) 平原嘉親, 木村実加, 井上智子, 内川誠司, 大谷昇二, 廣瀬英昭, 鈴木荘介, 内田幸憲: 食品衛生学雑誌: 47(5), 225-231 (2006)
- 6) S. Takatori, M. Okihashi, Y. Okamoto, Y. Kitagawa, S. Kakimoto, H. Murata, T. Sumimoto and Y. Tanaka: J. AOAC Int., 91(4), 871-883 (2008)
- 7) 厚生労働省ホームページ <http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/iyaku/syoku-anzen/zanryu3/siken.html>
- 8) 橋口知一, 後藤邦康: 日本農芸化学会大会講演要旨集: 2007, 292 (2007)
- 9) M. Anastassiades, S. J. Lehotay, D. Stajnbaher and F.J. Schenck: J. AOAC Int., 86, 412-431 (2003)
- 10) C. Diez, W.A. Traag, P. Zommer, P. Marinero and J. Atienza: J. Chromatogr A, 1131(1-2), 11-23 (2006)
- 11) M. Okihashi, Y. Kitagawa, K. Akutsu, H. Obata and Y. Tanaka: J. Pest Sci., 30(4), 368-377 (2005)
- 12) S. J. Lehotay, A. Kok, M. Hiemstra and P. Bodegraven: J. AOAC Int., 88(2), 595-614 (2005)
- 13) S.J. Lehotay, K. Maštovská and A.R. Lightfield: J. AOAC Int., 88(2), 615-629 (2005)
- 14) 上野英二, 椛島由佳, 大島晴美, 大野勉: 食品衛生学雑誌: 48(4), 316-319 (2008)
- 15) R. Yamada, M. Kozono, T. Omori, F. Morimatsu and M. Kitayama: Biosci. Biotech. Biochem., 70, 54-65 (2006)
- 16) 山口之彦, 板野一臣: 大阪市立環境科学研究所報告 調査・研究年報: 65, 38-43 (2003)