白ワイン中の107農薬を36分で測定する検査法を開発

通常のワイン検査では見逃される鏡像異性体を識別。総残留量の報告では見えにくかったフィプロニルの事例も確認

2026年11月10日（火）



研究者らは、白ワイン中の農薬残留物をより短時間で測定するとともに、標準的な検査では通常ひとまとめに扱われる一部の化学物質の鏡像異性体を識別する方法を報告した。

11月9日（月）にLCGC Internationalが紹介し、Analytica Chimica Actaに掲載された研究で、研究チームは低圧ガスクロマトグラフィー・タンデム質量分析法（LPGC-MS/MS）を用い、36分の分析サイクルで白ワイン中の107農薬をスクリーニングしたと発表した。分析データの取得は27分で完了し、キラル農薬7組について許容できる分離性能が得られたという。

この研究は、農薬検査に長く存在してきた課題に取り組むものだ。多くの農薬はキラルで、鏡像異

性体と呼ばれる、互いに鏡像の関係にある2つの形で存在する。これらは生物や環境中で異なる挙動を示すことがある。一方の鏡像異性体が意図した防除効果の大半を担う一方、もう一方は有効性が低かったり、毒性学的リスクが異なったりする可能性がある。それでも残留基準は一般に、各鏡像異性体の量ではなく、農薬の総量に着目している。

そのため、日常的な食品モニタリングには見落としが生じる。特にワインのような製品では、アルコール、糖、色素、多数の天然化合物を含む複雑なマトリックス中に、ごく低濃度の残留物が存在し得る。ワインに用いられてきた従来の農薬分析法では、対象化合物がキラルであっても、こうした鏡像異性体を分離できなかった。

研究者らによると、新たな手法は、キラルガスクロマトグラフィーにおける速度、分離能、試料処理量の通常のトレードオフを克服するために設計された。従来のキラル分離では、分離能に優れる一方、分析に時間がかかり、処理できる試料量も限られる長く細いカラムがよく使われる。これに対し研究チームは、短く内径の広いキラルカラムと低圧の出口条件を組み合わせた。責任著者のMariosimone Zoccaliによると、この構成により、対象農薬分析に必要な分離能を保ちながら、キャリアガスの流速を上げて分離を高速化できた。

選定した条件では、内径の広い5メートルのγ-シクロデキストリンカラムを用い、50 °Cから180 °Cまで毎分5 °Cで昇温した。Zoccaliによると、鏡像異性体を分ける相互作用は弱く、熱に敏感なため、温度制御が鏡像異性体の分離能に最も大きく影響した。昇温速度を上げると性能は低下し、毎分2 °Cの遅い昇温プログラムでは分離能が向上したものの、分析時間は約75分に延びた。最終的な手法は、速度、分離能、シグナル品質の折り合いをつけたものとなった。

研究によると、内径の広いカラムは試料負荷量の確保と日常的な運用の安定性にも寄与した。このシステムでは、濃縮抽出液を5 μL、スプリットレス注入でき、カラムに過負荷をかけずに微量残留物の検出能力を高められた。研究者らは、この構成が約450回の注入後も使用可能だったとしている。

試料調製には、酢酸エチル抽出を用いた改良QuEChERS法を採用した。ワイン10 gを、硫酸マグネシウム、塩化ナトリウム、クエン酸塩の存在下で酢酸エチル10 mLにより抽出し、その後、穏やかな窒素気流下で約100倍に濃縮した。分散型固相抽出による追加のクリーンアップ工程も試したが、分析性能の向上が見られず、妨害化合物が持ち込まれる可能性もあるため、最終的に採用しなかったという。

検出には、複数反応モニタリング（MRM）モードのトリプル四重極質量分析法を用い、各農薬について2つのトランジションをモニターした。低圧ガスクロマトグラフィーでは溶出が速く、ピーク幅も狭くなるため、感度を維持しつつピーク全体から十分なデータを得られるよう、化合物ごとに設定したスケジュール取得を14 Hzで行った。

研究者らによると、この手法は概ね、欧州の通常の農薬モニタリングで求められる性能基準を満たした。定量限界は関連する最大残留基準値以下で、2.1～74.4 μg kg^{-1}だった。試験した化合物の室内日再現精度は15%未満で、変動係数の平均は約6%だった。真度は0.01 mg kg^{-1}で73～125%、0.05 mg kg^{-1}で85～118%、0.1 mg kg^{-1}で89～107%だった。回収率は低く、ばらつきも大きく、平均は0.01 mg kg^{-1}で約56%、0.1 mg kg^{-1}で42%だったが、それに伴う精度は一般に適用される基準内に収まった。

この研究は、規制当局が鏡像異性体の分別を義務付ける前に分離する実務上の意義も示した。Zoccaliによると、市販ワインのサンプル1点で、一方のフィプロニル鏡像異性体が該当する最大残留基準値を超え、もう一方は基準値を下回る事例が確認された。そのため、総残留量だけの測定結果では、実際の汚染や曝露を十分に把握できない可能性があるという。

研究者らは、この手法を現行の残留基準に直ちに取って代わるものとして提示してはいない。むしろ、残留実態データを蓄積し、個々の鏡像異性体に関する将来のリスク評価を支えることで、より詳細な規制枠組みに必要な根拠を築くためのツールと位置付けている。

飲料業界にとって、この手法が初期研究以外でも信頼性を示せば、より広い影響をもたらす可能性がある。ワイン中の残留物を迅速にスクリーニングできれば、検査機関は短時間でより多くのサンプルを処理できるほか、従来の多成分一斉分析法よりも詳細な汚染プロファイルを、ワイナリーや食品安全当局に提供できる可能性がある。キラル情報の追加には従来、分析時間が大幅に延びるという課題があったため、定期的な監視プログラムでは特に有用となり得る。

著者らは、この手法は従来のキラルガスクロマトグラフィーのワークフローよりもハイスループットモニタリングに適しているようだとする一方、その限界も強調した。規制に基づく日常的な検査に全面的に導入するには、より広範な試験所間バリデーションがなお必要だという。また、他のワインの種類や食品マトリックスを対象とした追加試験も必要だとしている。

論文の著者はGiorgia Rinaldi、Zoccali、Peter Q. Tranchida、Luigi Mondello。インタビューでZoccaliは、研究チームの目標は分析時間を短縮するだけでなく、迅速性と選択性の両方が求められる実際のモニタリング現場で、エナンチオ選択的な農薬分析をより実用的にすることだと語った。