調査・資料

市販牛乳及び生牛乳中の多環芳香族炭化水素の
分析方法の改良及び残留実態調査

(平成 10 年 10 月 7 日受理)

館野つや子* 影山百合子*

Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Milk Commercially
Available in Tokyo and in Raw Milk from Cattle Farm

Tsuyako TATENO and Yuriko KAGEYAMA

(Tokyo Kasei University: 1-18-1, Kaga, Itabashi-ku, Tokyo 173-8602, Japan)

Key words: 多環芳香族炭化水素 polycyclic aromatic hydrocarbons; 牛乳 milk; 液体抽出器
liquid extract tube; 蛍光測定 fluorescence measurement

はじめに

著者らは、各種食品中(野菜類¹⁾、魚介類²⁾、果実類³⁾及び油脂類⁴⁾等)の benzo[a]pyrene の分析方法の検討及びそれらの含有量^{1)~5)}、また魚^{6)~8)}及び野菜^{9)~12)}の加熱温度の差による polycyclic aromatic hydrocarbons (以下 PAH と略す)の生成などについて報告を行ってきた。

今回は、牛乳の PAH の分析方法の検討を試みた。Husain ら¹³⁾、Lodovici ら¹⁴⁾、及び De Vos ら¹⁵⁾は牛乳その他各種食品中の PAH の調査研究を行っている。

また、Lechner ら¹⁶⁾は母乳の PAH の調査研究を行っている。

日本では、牛乳中の PAH についての報告は見当たらない。本研究では、著者らの従来からの食品中の PAH 分析方法に若干の改良を加えた方法により、市販牛乳 31 試料及び生牛乳 14 試料中の PAH 含有量を実態調査したので報告する。

実験方法

1. 試料

牛乳中の PAH 実態調査のため幅広く牛乳の種類をカバーする目的で、今回は、殺菌工程を中心にした試料について実施した。

試料の牛乳は、平成 5 年 1 月～平成 8 年 12 月に都内で市販していたもので、殺菌温度^{17)~19)}の違いによる 3 種類[低温長時間殺菌(LTLT 牛乳) 11 試料、超高温滅菌(UHT 牛乳) 10 試料及び超々高温滅菌(LL 牛乳)

10 試料] 31 試料、平成 9 年 10 月～平成 10 年 5 月の期間に神奈川県が生産者から直接入手した生牛乳(出産後の初乳、2 週間後、1 か月後、2 か月後、4 か月後、5 か月後、6 か月後、7 か月後及び 8 か月後) 9 試料、また、平成 7 年 11 月～平成 10 年 5 月の期間[千葉県(平成 7 年 11 月)、長野県(平成 8 年 2 月)、北海道(平成 9 年 3 月)及び神奈川県(平成 10 年 5 月)]に生産者から生牛乳として直接入手した 5 試料、総合計 45 試料を用いた。

2. 試薬

前報^{8), 10), 12)}に従った。

3. 装置及び器具

液体抽出器²⁰⁾: 抽出管部分約 4×25 cm 受器容量 200 mL そのほかはいずれも前報^{8), 10), 12)}に従った。

4. 試料の採取量

牛乳は各試料につき 50 mL ずつを 1~3 回採取し分析に用いた。

5. 試料の液体抽出器による抽出

液体抽出器²⁰⁾の受器に *n*-ヘキサン 50 mL を入れる。抽出管には、牛乳 50 mL を入れ、更に *n*-ヘキサン 50 mL を加え 80~85℃ の湯浴で 5~6 時間抽出を行った。

6. カラムクロマトグラフィー及び測定

前報^{8), 10), 12)}に従って受器の抽出液(*n*-ヘキサン)を減圧下で濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー、及び 1% 含水アルミナカラムクロマトグラフィーの処理後、蛍光測定(蛍光分光光度計)^{11), 2)}を行った。

* 東京家政大学: 〒173-8602 東京都板橋区加賀 1-18-1

Table 1. Recoveries of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Milk

Spectrophotofluorometer					
	Samples volume (mL)	Added (ng)	Determined (ng)	Recoveries (%)	Average±S. D. (%)
Pyrene	50	60.0	74.0	123	117±5.6
	50	60.0	75.0	125	
	50	60.0	62.6	104	
Benz[<i>a</i>]anthracene	50	70.5	64.1	91	90±1.0
	50	70.5	64.0	91	
	50	70.5	62.0	89	
Fluoranthene	50	69.0	64.0	93	85±4.1
	50	69.0	54.0	78	
	50	69.0	58.0	84	
Benzo[<i>a</i>]pyrene	50	50.0	43.0	86	95±4.2
	50	50.0	50.0	100	
	50	50.0	53.0	106	
Anthracene	50	50.0	44.0	88	94±2.6
	50	29.0	31.0	107	
	50	29.0	26.0	90	
Dibenz[<i>a,h</i>]anthracene	50	29.0	25.0	86	94±2.1
	50	21.8	18.9	87	
	50	21.8	23.5	108	
3-Methylcholanthrene	50	21.8	19.0	87	82±1.8
	50	48.0	40.4	84	
	50	48.0	36.8	77	
Benzo[<i>e</i>]pyrene	50	48.0	40.8	85	85±2.9
	50	53.0	41.4	78	
	50	53.0	45.5	86	
Coronene	50	53.0	48.4	92	86±7.7
	50	110.0	99.0	90	
	50	110.0	84.2	76	
Fluorene	50	110.0	101.6	92	91±4.5
	50	55.0	49.5	90	
	50	55.0	55.9	102	
Perylene	50	55.0	45.0	82	83±3.4
	50	50.0	46.1	92	
	50	50.0	38.2	76	
9-Methylanthracene	50	50.0	40.0	80	73±1.7
	50	106.0	76.2	72	
	50	106.0	75.6	71	
5,12-Dihydronaphthacene	50	106.0	79.5	75	100±2.7
	50	95.0	98.5	104	
	50	95.0	94.0	99	
Dibenz[<i>a,c</i>]anthracene	50	95.0	92.0	97	79±4.5
	50	102.0	78.7	77	
	50	110.0	87.5	80	
9,10-Dimethylbenz[<i>a</i>]anthracene	50	110.0	89.0	81	74±4.7
	50	104.0	73.0	70	
	50	104.0	78.0	75	
Phenanthrene	50	104.0	81.0	78	99±5.1
	50	1010.0	1001.0	99	
	50	1010.0	998.0	99	
	50	1010.0	989.0	98	

Table 2. Concentration of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Low Temper-

Sample PAH	No.	1		2		3		4		5	
		1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Benz[<i>a</i>]anthracene		0.1	ND*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Benzo[<i>a</i>]pyrene		0.03	0.02	0.03	0.02	0.05	0.02	0.04	0.03	0.03	0.03
Dibenz[<i>a,h</i>]anthracene		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
3-Methylcholanthrene		ND	ND	ND	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Benzo[<i>e</i>]pyrene		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Pyrene		0.02	0.02	0.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fluoranthene		0.38	ND	0.26	0.19	0.29	0.18	0.36	0.21	0.41	0.31
Anthracene		ND	0.05	0.03	0.02	0.05	ND	0.05	ND	ND	0.05
Phenanthrene		0.99	ND	ND	ND	0.72	1.86	0.24	0.26	0.08	ND
Coronene		0.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.01	ND
Fluorene		ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.51	ND	ND	ND
Perylene		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dibenz[<i>a,c</i>]anthracene		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
9,10-Dimethylbenz[<i>a</i>]anthracene		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
9-Methylanthracene		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
5,12-Dihydronaphthacene		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

*ND: calculated as 0.005 ppb

Table 3. Concentration of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Ultra

Sample PAH	No.	1		2		3		4		5	
		1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Benz[<i>a</i>]anthracene		ND*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Benzo[<i>a</i>]pyrene		0.04	0.03	0.03	0.03	0.04	0.03	0.04	0.03	0.04	0.03
Dibenz[<i>a,h</i>]anthracene		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
3-Methylcholanthrene		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Benzo[<i>e</i>]pyrene		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Pyrene		ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.02	ND	ND	0.04
Fluoranthene		0.15	0.13	0.22	ND	0.22	0.24	0.31	0.23	0.59	0.56
Anthracene		0.01	0.01	0.03	0.04	0.03	0.04	0.03	0.03	0.06	0.07
Phenanthrene		ND	ND	0.28	ND	0.27	ND	0.35	0.57	ND	0.87
Coronene		0.03	0.01	ND	ND	0.01	ND	0.02	ND	0.06	0.02
Fluorene		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Perylene		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dibenz[<i>a,c</i>]anthracene		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
9,10-Dimethylbenz[<i>a</i>]anthracene		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
9-Methylanthracene		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
5,12-Dihydronaphthacene		ND	ND	5.91	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

*ND: calculated as 0.005 ppb

測定した PAH は benzo[*a*]pyrene ほかに 15 種類である。

7. 添加回収実験

添加回収実験は benzo[*a*]pyrene を始めとする 15 種類の PAH 1 種類ずつを牛乳 50 mL ずつに加えた。すなわち、同一容器中の牛乳を試料とし、液体抽出管に牛乳 50 mL ずつ入れ各 PAH 標準液 (21.8~1,010 ppb)

をそれぞれ 1.0 mL ずつ添加した標準添加試料 3~4 回ずつ合計 49 回及び対象としての標準無添加試料についても標準添加試料と同一容器中の牛乳を上記同様に分析を行った。

結果及び考察

著者らの従来からの食品中の PAH 分析方法 (ソックスレー抽出→液々抽出→カラムクロマトグラフィー

ature Long Time Pasteurization Milk (LTLT) Commercially Available in Tokyo

(ppb)

6		7		8		9		10		11		Total average	PAH Detected rate (%)
1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2		
ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.04	5
0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.03	ND	0.02	0.01	0.04	0.24	0.13		95
ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.06	ND	ND	0.02	ND		9
ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND		
ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.35	36
0.07	ND	ND	ND	0.02	ND	ND	ND	ND	0.02	5.21	2.11		95
0.46	0.28	0.32	0.26	0.14	0.20	0.17	0.43	0.15	0.27	1.31	0.70		64
0.09	0.04	0.02	0.03	ND	ND	0.04	0.06	ND	ND	0.91	0.43		50
1.14	0.40	1.06	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2.32	4.11	0.60	45
ND	ND	0.04	ND	0.04	ND	0.04	0.02	0.04	0.02	0.10	0.10	0.03	5
ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.07	
ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.13	5
ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND		
ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND		
ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND		
ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.13	5
ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2.87	ND	ND		

High Temperture (UHT) Commercially Available in Tokyo

(ppb)

6		7		8		9		10		Total average	PAH Detected rate (%)
1	2	1	2	1	2	1	2	1	2		
0.03	ND	ND	ND	ND	ND	0.03	ND	0.04	ND	0.01	15
0.03	0.02	0.03	0.04	0.05	0.03	0.02	0.09	0.07	0.03	0.04	100
ND	ND	ND	ND	ND	0.03	0.03	ND	ND	ND		10
ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.04	ND		5
ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND		
0.20	ND	0.09	ND	0.19	0.03	0.08	ND	0.06	0.15	0.04	45
0.10	0.51	0.33	0.15	0.31	0.32	0.16	0.60	1.31	2.38	0.44	95
0.04	0.25	0.03	0.02	0.04	0.01	0.27	ND	0.07	0.07	0.06	95
1.70	2.45	0.91	ND	0.94	1.35	ND	ND	10.75	3.99	1.22	60
0.08	0.05	0.01	ND	0.14	0.04	0.07	0.06	0.30	ND	0.05	70
ND	ND	ND	ND	0.88	1.29	0.01	ND	ND	ND	0.11	15
ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND		
ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND		
ND	ND	ND	ND	0.06	ND	ND	ND	0.35	ND	0.02	10
0.02	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND		5
ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	0.29	3.17	4.38	0.70	25

→蛍光測定)を牛乳の分析にも試みたが、液々抽出(*n*-ヘキサン使用)時に分離が困難で以後の分析が不可能であった。そこで溶媒抽出にトリクロロ酢酸を用いて検討²¹⁾したところ、回収率 84~89% (平均 87%) で良好な結果が得られた。更に牛乳を液体抽出器で *n*-ヘキサン抽出を行う方法を検討したところ、液々抽出操作が省略でき、その結果、液体抽出→シリカゲルカラム

クロマトグラフィー→1% 含水アルミナカラムクロマトグラフィー→蛍光測定の分析時間は約 24 時間だったものが約 16 時間となり一層簡便でより良好な結果が得られた。

1. 添加回収実験結果を Table 1 に示した。

回収率は平均 73~117% の結果が得られた。また、回収率の相対標準偏差は 1.0~7.7% であった。

Table 4. Concentration of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Ultra High

Sample PAH	No.	1		2		3		4		5	
		1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Benz[<i>a</i>]anthracene		ND*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Benzo[<i>a</i>]pyrene		0.04	0.03	0.03	0.04	0.03	0.04	0.03	0.03	0.03	0.02
Dibenz[<i>a,h</i>]anthracene		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
3-Methylcholanthrene		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Benzo[<i>e</i>]pyrene		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Pyrene		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fluoranthene		0.41	0.26	0.12	0.26	0.21	0.14	0.19	0.20	0.07	0.42
Anthracene		0.05	0.07	0.05	ND	0.02	0.01	0.01	0.01	0.03	ND
Phenanthrene		1.28	0.33	0.58	ND	1.05	ND	ND	ND	ND	ND
Coronene		1.15	ND	0.02	0.19	0.33	ND	0.01	ND	0.05	0.04
Fluorene		ND	ND	0.26	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Perylene		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.01	ND
Dibenz[<i>a,c</i>]anthracene		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.01	ND
9,10-Dimethylbenz[<i>a</i>]anthracene		ND	ND	0.10	0.28	ND	ND	ND	ND	ND	ND
9-Methylanthracene		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
5,12-Dihydronaphthacene		4.56	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

*ND: calculated as 0.005 ppb

Table 5. Concentration of Polycyclic Aromatic Hydro-

Sample PAH	No.	First milk			2 Weeks		1 Month		2 Month	
		1	2	3	1	2	1	2	1	2
Benz[<i>a</i>]anthracene		ND*	ND	ND	0.02	0.01	0.02	ND	0.01	0.01
Benzo[<i>a</i>]pyrene		0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	ND
Dibenz[<i>a,h</i>]anthracene		ND	ND	ND	ND	0.01	ND	ND	ND	ND
3-Methylcholanthrene		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Benzo[<i>e</i>]pyrene		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Pyrene		0.03	0.02	0.04	0.03	0.05	0.02	0.07	0.01	0.03
Fluoranthene		ND	0.02	ND	0.23	0.10	0.11	0.10	0.13	0.11
Anthracene		0.02	ND	ND	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Phenanthrene		ND	ND	ND	0.07	ND	ND	ND	ND	ND
Coronene		ND	ND	ND	0.05	0.05	ND	0.04	0.04	0.02
Fluorene		0.09	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Perylene		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dibenz[<i>a,c</i>]anthracene		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
9,10-Dimethylbenz[<i>a</i>]anthracene		ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.05	0.07	0.11
9-Methylanthracene		ND	ND	ND	0.01	0.02	ND	ND	ND	ND
5,12-Dihydronaphthacene		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.34

*ND: calculated as 0.005 ppb

2. 市販牛乳の PAH 分析結果

上記の方法を用い、市販牛乳における殺菌温度^{17)~19)}の違いによる3種類 (LTLT 牛乳 11 試料, UHT 牛乳 10 試料及び LL 牛乳 10 試料) 31 試料をそれぞれ2回ずつ62回 PAH を分析し、その測定値と平均値及び検出率を Table 2, Table 3 及び Table 4 に示した。

(1) LTLT 牛乳の分析結果を Table 2 に示した。

PAH 検出範囲は ND~5.21 ppb であり、各 PAH 検出量の平均値では 0.005~0.60 ppb であった。また、各 PAH を検出率で比較すると 80% 以上のものは benzo[*a*]pyrene 及び fluoranthene (95%) であった。

(2) UHT 牛乳の分析結果を Table 3 に示した。

PAH 検出範囲は ND~10.75 ppb であり、個々の PAH の検出濃度の平均値では 0.005~1.22 ppb であっ

Temperature Sterilization-Long Life (LL) Commercially Available in Tokyo

(ppb)

6		7		8		9		10		Total average	PAH Detected rate (%)
1	2	1	2	1	2	1	2	1	2		
ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.18	ND	0.01	ND	0.01	10
0.03	0.03	0.04	0.04	0.03	0.03	0.04	0.07	0.03	0.02	0.04	100
ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.01	ND	ND	ND		5
ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.01	ND	ND	ND		5
ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND		
ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.27	0.58	0.04	ND	0.05	15
0.08	0.10	0.38	0.26	0.09	0.11	0.26	0.45	0.15	0.37	0.23	100
ND	ND	0.04	0.06	0.01	ND	0.03	0.13	0.05	0.07	0.03	75
0.42	ND	0.73	ND	ND	ND	0.53	0.59	0.47	0.36	0.32	50
ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.21	ND	ND	ND	0.10	40
ND	ND	0.03	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.02	15
ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.01	ND	ND	ND		10
ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND		5
ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.06	0.10	ND	ND	0.03	20
ND	ND	ND	ND	0.06	ND	ND	ND	ND	ND		
ND	ND	ND	ND	ND	ND	2.25	ND	ND	ND	0.34	10

carbons in Row Milk of within a Year

(ppb)

4 Month		5 Month		6 Month		7 Month		8 Month		Total average	PAH Detected rate (%)
1		1	2	1	2	1	2	1	2		
0.02		0.02	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.01	39
0.01		0.01	0.02	ND	ND	0.01	0.01	ND	0.01	0.01	79
ND		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND		6
ND		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND		
ND		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND		
0.02		0.06	ND	0.02	0.01	ND	0.07	0.05	0.08	0.04	89
0.11		0.11	0.13	0.12	0.23	0.11	0.06	ND	ND	0.09	79
0.01		0.01	0.01	0.02	0.04	ND	0.03	0.02	0.03	0.02	83
ND		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND		6
0.02		ND	0.05	0.02	0.03	ND	ND	ND	ND	0.02	50
ND		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND		6
ND		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND		
ND		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND		
0.02		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.04	22
ND		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.01		17
ND		ND	1.52	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.16	11

た。また、各 PAH を検出率で比較すると 80% 以上のものは fluoranthene 及び anthracene (95%), benzo[a]pyrene (100%) であった。

(3) LL 牛乳の分析結果を Table 4 に示した。

PAH 検出範囲は ND~1.28 ppb であり、各 PAH 検出量の平均値では 0.005~0.34 ppb であった。また、各 PAH を検出率で比較すると 80% 以上のものは

benzo[a]pyrene 及び fluoranthene (100%) であった。

上記の市販牛乳の分析結果をクウェートの Husain ら¹³⁾、オランダの De Vos ら¹⁵⁾の分析結果と比較すると彼らと著者らの 3 者が共通して測定を行っている牛乳中の PAH は、benzo[a]pyrene, benz[a]anthracene, fluoranthene, anthracene 及び phenanthrene の 5 種類である。この 5 種類の PAH について検出量を比較す

Table 6. Concentration of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Row Milk of from Cattle Farm (ppb)

Sample PAH	No.	1		2		3		4		5		Total average	PAH Detected rate (%)
		1	2	1	2	1	2	1	2	1	2		
Benz[<i>a</i>]anthracene		ND*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND		
Benzo[<i>a</i>]pyrene		0.01	0.02	0.04	ND	ND	ND	ND	ND	0.01	0.05	0.01	50
Dibenz[<i>a,h</i>]anthracene		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND		
3-Methylcholanthrene		ND	ND	ND	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND		
Benzo[<i>e</i>]pyrene		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND		
Pyrene		0.02	0.02	ND	2.85	ND	ND	ND	0.05	0.76	0.02	0.37	60
Fluoranthene		0.18	0.18	0.14	0.15	0.26	0.09	0.17	0.19	0.01	0.13	0.15	100
Anthracene		ND	0.01	0.01	0.02	0.03	ND	ND	ND	0.01	0.01	0.01	60
Phenanthrene		ND	ND	ND	ND	0.59	ND	ND	ND	ND	ND	0.06	10
Coronene		0.04	0.03	0.04	0.12	ND	ND	ND	0.04	0.03	ND	0.03	60
Fluorene		ND	ND	0.20	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.49	0.07	20
Perylene		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND		
Dibenz[<i>a,c</i>]anthracene		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND		
9,10-Dimethylbenz[<i>a</i>]anthracene		ND	ND	ND	0.05	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.01	10
9-Methylanthracene		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND		
5,12-Dihydronaphthacene		1.79	1.21	0.89	1.14	ND	ND	ND	ND	ND	4.12	0.92	50

*ND: calculated as 0.005 ppb

ると、De Vos ら¹⁵⁾の結果では上記5種類のPAHは検出していない。クウェート¹³⁾と著者らの東京都市販牛乳の上記5種類のPAH検出量を平均値と比較すると、fluoranthene及びphenanthreneがともに高く、fluorantheneについてはHusain ら¹³⁾は3.39 µg/kg、著者らは0.23~0.44 ppb、phenanthreneについては、Husain ら¹³⁾は3.05 µg/kg、著者らは0.32~1.22 ppbであった。また、両者ともに低い傾向のものは、benzo[*a*]pyrene及びanthraceneでbenzo[*a*]pyreneについてはHusain ら¹³⁾は1.5 µg/kg、著者らは0.04 ppb、anthraceneについてはHusain ら¹³⁾は0.5 µg/kg、著者らは0.03~0.09 ppbであった。

3. 生産1年以内の生牛乳中のPAH検出量

平成9年10月の出産後から1年以内の生牛乳9試料(初乳, 2週間後, 1か月後, 2か月後, 4か月後, 5か月後, 6か月後, 7か月後及び8か月後)をそれぞれ1~3回合計18回PAH分析し、その測定値と平均値及び検出率をTable 5に示した。

PAH検出範囲はND~1.52 ppbであり、各PAH検出量の平均値では0.005~0.16 ppbであった。また、各PAH検出率で比較すると80%以上のものはanthracene (83%)及びpyrene (89%)であった。

4. 生産者から直接入手した生牛乳中のPAH検出量

生産者から直接入手した生牛乳5試料をそれぞれ2回ずつ合計10回PAHを分析及び測定し、その測定値、平均値及び検出率をTable 6に示した。

PAH検出範囲はND~4.12 ppbであり、各PAH検

出量の平均値では0.005~0.92 ppbであった。また各PAH検出率で比較すると80%以上のものは、fluoranthene (100%)であった。

5. 市販牛乳と生牛乳中のPAH検出量及びPAH検出率の比較

市販牛乳3種類(LTTL牛乳, UHT牛乳及びLL牛乳)31試料と生牛乳(1年以内の生牛乳及び生牛乳として直接入手したもの)14試料の各PAH検出量を平均値と比較すると、明らかに違いのあるものは、benzo[*a*]pyrene, fluoranthene及びphenanthreneの3者で、市販牛乳の方が高い値であった。すなわち、benzo[*a*]pyreneは市販牛乳(LTTL牛乳, UHT牛乳及びLL牛乳)3種類とも0.04 ppbで、生牛乳1年以内及び直接入手したものはともに0.01 ppb、fluorantheneは市販牛乳0.23~0.44 ppbで、生牛乳1年以内のものは0.09 ppb及び直接入手したものの0.15 ppb、phenanthreneは市販牛乳0.32~1.22 ppbで、生牛乳1年以内のものはND及び直接入手したものは0.06 ppbであった。また、PAH検出率で比較すると80%以上の検出率のものはfluoranthene (LTTL牛乳, UHT牛乳, LL牛乳及び生牛乳として直接入手したもの)、benzo[*a*]pyrene (LTTL牛乳, UHT牛乳)及びanthracene (UHT牛乳及び1年以内の生牛乳)であった。

ま と め

1. 牛乳中のPAH分析に液体抽出器を用いることにより、分析時間が約24時間だったものが16時間に短縮できた。

2. 牛乳の PAH (16 種類) 添加回収率は平均 73～117% であった。

3. 東京都内市販牛乳 31 試料と神奈川県, 長野県, 千葉県及び北海道の生牛乳 14 試料の PAH 検出量を平均値と比較すると, benzo[a]pyrene, fluoranthene 及び phenanthrene の 3 者は市販牛乳の方が高い傾向にあった。

4. 市販牛乳及び生牛乳中の PAH 検出率 80% 以上のものは市販牛乳では fluoranthene, benzo[a]pyrene 及び anthracene, 生牛乳は fluoranthene 及び anthracene であった。

5. 市販牛乳において, 殺菌方法の違いによる PAH 測定値には顕著な特徴は認められなかった。また初乳から 8 か月の生牛乳においても経時的特徴は認められなかった。

謝 辞

牛乳の一部をご供与下さいました長野県, 千葉県及び北海道の生産者, 神奈川県横浜牛乳(株) 田中 巖氏, 東京家政大学食品化学有田政信助教授, 本研究に当たりご指導をいただいた元国立公衆衛生院衛生薬学部室長末永泉二氏に深謝致します。

文 献

- 1) 白石慶子, 白鳥つや子, 高畠英伍: 食衛誌. **15**, 18～21 (1974).
- 2) 白石慶子, 白鳥つや子, 高畠英伍: 食衛誌. **16**, 178～181 (1975).
- 3) 白石慶子, 白鳥つや子, 高畠英伍: 食衛誌. **16**, 187～188 (1975).
- 4) 白石慶子, 白鳥つや子: 食衛誌. **18**, 426～430 (1977).
- 5) 白石慶子, 白鳥つや子, 高畠英伍: 食衛誌. **14**, 183～

187 (1973).

- 6) 館野つや子: 東京家政大紀要 **26**, 85～89 (1986).
- 7) 館野つや子: 東京家政大紀要 **28**, 103～107 (1988).
- 8) 館野つや子: 食衛誌. **39**, 159～164 (1998).
- 9) 館野つや子, 南雲葉子: 東京家政大紀要 **30**, 21～25 (1990).
- 10) 館野つや子, 南雲葉子, 末永泉二: 食衛誌. **31**, 271～276 (1990).
- 11) Tatenno, T., Nagumo, Y.: Bulletin, Tokyo Kasei University **31**, 27～30 (1991).
- 12) 館野つや子, 末永泉二: 食衛誌. **35**, 206～209 (1994).
- 13) Husain, A., Naeemi, E., Dashti, B., Al-Omirah, H., Al-Zenki, S.: Food Additives and Contaminants **14**, 295～299 (1997).
- 14) Lodovici, M., Dolara, P., Casalini, C., Ciappellano, S., Testolin, G.: Food Additives and Contaminants **12**, 703～713 (1995).
- 15) De Vos, R. H., Dokkum, W., Schouten, A., De Jong-Berkhout, P.: Fd. Chem. Toxic. **28**, 263～268 (1990).
- 16) Lechner, W., Huber, M., Bonn, G. K., Daxenbichler, G.: Wien Klin Wochenschr **103**/3, 88～90 (1991).
- 17) 厚生省食品衛生課, 乳肉衛生課, 食品化学課共編: “食品六法” p. 57～62 (1982) 中央法規出版.
- 18) 日本薬学会編: “乳製品試験法・注解” p. 126～127 (1990) 金原出版.
- 19) 谷村和八郎編著: “食品加工学” p. 134～135 (1987) 樹村房出版.
- 20) 日本薬学会編: “衛生試験法・注解” p. 323 (1995) 金原出版.
- 21) 館野つや子: 東京家政大紀要 **34**, 55～61 (1994).