

**パン生地改良剤
(臭素酸カリウム)
の安全使用について**

**(社)日本パン工業会
科学技術委員会小委員会**

目次

はじめに	1
1. 臭素酸カリウムとは	2
2. 使用の歴史並びに自粛に至った経緯	3
3. 安全性に関する科学的根拠の追究	5
4. 高精度残存分析法の開発	7
5. 米国製パン業界での対応とFDAの指導	8
6. 日本における最近の状況と厚生労働省の指導	10
7. 臭素酸カリウムによる品質改善効果	11
8. 水道水における臭素酸の混入	14
9. 食パン製品での臭素酸残存状況の確認	15
10. プルマン型食パン工程中における臭素酸の消長	16
11. プルマン型食パンにおける臭素酸残存試験結果	17
12. 臭素酸カリウム使用量の検討	18
13. 臭素酸カリウムの安全使用に関する研究結果（要約）	19
14. 臭素酸カリウム安全使用に関する管理体制	20
15. プルマン型食パンにおける臭素酸カリウム使用の安全性について	21

はじめに

臭素酸カリウムは、欧米及び日本のパン業界で小麦粉改良剤として長年にわたって使用されてきた食品添加物です。ところが昭和57年、臭素酸カリウムの安全性の問題が指摘されたことにより、わが国では食品衛生法の使用基準を改定して、許容使用量を減らすとともにパンにのみ使用を認めました。日本の製パン業界では、臭素酸カリウムの使用が認められていますが、厚生省の要請を受けて平成4年以降、臭素酸カリウムの使用を自粛してまいりました。その代替品としてビタミンCを使用してきておりますが、ビタミンCではパン生地物性の改良やパン特有の風味を生み出す発酵改良効果などにおいて不十分なところがありました。

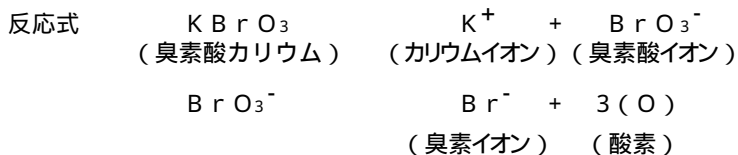
臭素酸カリウムの使用の是非に関する科学的な根拠を求めて、鋭意研究を重ねた結果、高精度のパン中の臭素酸カリウム残存量の分析技術を開発しましたが、これが厚生労働省の公定法となりました。最近では分析技術は更に精度が高められておりますが、角型食パンにおいては臭素酸カリウムが完全に分解されて残留せず、0.5ppbの検出限界で検出されないことが確認できました。また、山型食パンでパン中の残存量を大幅に減少させ、臭素酸カリウムのパン生地改良効果を最大限に発揮させる技術が確立できました。そこで、臭素酸カリウムを使用する製パンメーカーは、(社)日本パン工業会科学技術委員会小委員会の管理下で、適正製造規範(GMP)に準じた自主基準を遵守して角型食パンに限り使用を再開することになりました。

なお、厚生労働省のご指導により、お客様には商品選択に資するように商品には臭素酸カリウム使用の旨を表示しております。

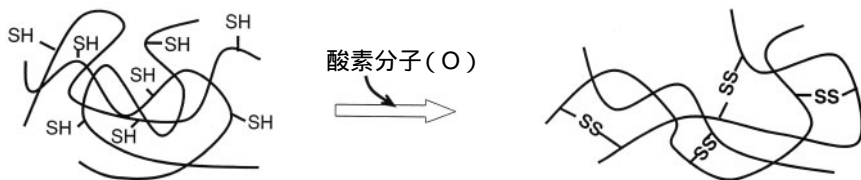
1 .臭素酸カリウムとは

臭素酸カリウムは、現在日本で使用が認められている唯一のパン生地改良剤である。その働きは、パン生地中でカリウムイオン、臭素イオン及び酸素に分解され、酸素がパン生地中で小麦のタンパク質のS - H基(チオール基)に作用してS - S結合(ジスルフィド結合)を形成し、タンパク質の三次構造を変化させ、パン生地特有の伸展性と抗張力を有する生地の物性をつくり出す。

臭素酸カリウムはこのように分解して作用するが、厚生労働省の基準では最終製品で完全に分解または除去することが義務づけられている。この分解で生じる臭素イオンは海藻、乳製品、食塩などの食品に多く含まれている成分である。



タンパク質の三次構造モデル図



2 . 使用の歴史並びに自粛に至った経緯

1915年(T4)米国でパン生地改良剤として使用が開始され、世界各国へ広まった

1953年(S28)日本で小麦粉改良剤として食品添加物に指定

1977年(S52)厚生省が研究報告でその変異原性を発表



消費者団体、マスコミ等による反対運動が勃発

1978年(S53)日本パン工業会はスイス・バテル研究所へ臭素酸カリウム代替物の開発研究を委託し、ビタミンCを主体としたパン生地改良剤が提案される

1980年(S55)消費者運動の高まりの中で日本パン工業会において臭素酸カリウムをなるべく使用しない申し合わせを行う



パン工業会会員である大手製パン業者を中心に消費者運動に対処するため、臭素酸カリウムの使用自粛が行われた

1982年(S57)厚生省は新潟薬科大学にパン生地中の臭素酸の残存分析法を研究委託し、イオンクロマトグラフィー法(定量限界500ppb)を開発、その分析法による残存試験報告および国立衛生試験所における試験でラットに発がん性が認められたという結果に基づき、厚生省は食品衛生法の一部改訂を行った



「臭素酸カリウムの使用はパンに限定され、その使用量は小麦粉 1 kg につき臭素酸として0.030g(30ppm)以下で、かつ最終食品の完成前に分解または除去しなければならない」と規定した

⇨ 臭素酸として0.030g(30ppm)は、
臭素酸カリウム0.039 g(39ppm)に相当

1 ppm : 百万分の 1 (parts per million)

1 ppb : 十億分の 1 (parts per billion)

厚生省は使用基準を厳しくした上で、使用を引き続き認めたことにより、全日本パン協同組合連合会傘下のメーカーを中心に臭素酸カリウムの使用を継続した

1990年（H2）英国で臭素酸カリウムの使用を中止する

1992年（H4）CODEX の第39回 FAO / WHO 合同食品添加物専門家会議（JECFA、議長 小島康平先生）は「臭素酸カリウムを小麦粉改良剤として使用するの是不適当」との結論を出す

厚生省はJECFAの結論を受け、日本パン工業会及びパン科学会に対し使用自粛を要請

⇒ 日本パン工業会は食品衛生委員会を経て、3月定例会において

「当会としては使わないことの申し合わせを確認し、全日本パン協同組合連合会とも協議の上、パン業界として使わない方向で統一」した

3 .安全性に関する科学的根拠の追究

臭素酸カリウムの使用自粛により食パンの品質が低下し、食パン需要の低迷につながっている

臭素酸カリウムによるパン生地は優れた機械耐性を有し、小麦粉品質のバラつきによるパン品質への影響を最小限に留めることができる

ビタミンCは、臭素酸カリウムの代替物としては品質改良効果が不十分である

臭素酸カリウムが使用できなくなることは製パン業界全体にとっても、消費者にとっても大きな損失と考えられ、製パン業界では、臭素酸カリウムの製パンにおける安全性に関する科学的な根拠を明確にする努力を開始した

⇒ 元厚生省食品化学課長でJECFA会議の議長を務められた小島康平先生(当時麻布大学教授)のご指導を仰ぐ

1992年(H4)厚生省で公定法として採用した臭素酸残存分析法(イオンクロマトグラフィー法、検出限界125ppb)では、食パンにも菓子パンにもパン中の残存は見られないため、小島康平先生のご紹介により欧米の研究者を訪問して、製パンにおける臭素酸カリウム使用が不相当とする理由並びに科学的な根拠を問う

⇒ 英国サレー大学・ウォーカー教授を訪問

英国では、一般的にチョウリウッド法による製パン法が採用されており、機械的なパン生地の伸展の欠点を補うため、化学的にパン生地を伸展させようと臭素酸カリウムを多量に使用していたことにより、多いもので200~300ppbの残存が見られ、その結果、英国において臭素酸カリウムの使用が中止に至ったことを知った

当時、イギリスで採用された臭素酸残存分析法は、茨城県衛生研究所で開発されたGC/ECD(電子捕獲器付きガスクロマトグラフィー)法によるもので、検出限界は12ppbと精度は高いとされていたが、再現性に乏しく実用性に欠けていた

⇒ 米国・食品医薬品局(FDA)を訪問

米国において、臭素酸カリウムはプライアー・サンクション物質(1958年の食品医薬品化粧品法制定前から安全であるため広く使われている)に分類され、製パン業界にとって必要不可欠なパン生地改良剤であるため、安全に使用するための科学的な根拠を明らかにすることを求めた
当時、米国でも英国で採用されたGC/ECD法を検討したが精度が悪いため、30ppbレベルで残存の有無を確認できる信頼性の高い分析法を求めている

分析精度の向上が急務

4 .高精度残存分析法の開発

1992年 (H4) 最新のGC/MS(質量分析器付きガスクロマトグラフィー)法を使用した分析法を開発

⇒ 定量限界30ppb以下の分析精度を得た

1994年 (H6) 米国FDAでパン製品での臭素酸カリウムのリスクアセスメントが行なわれ20ppb以下の残存なら安全との公式見解が出る

⇒ 更なる精度向上のためFDA・ワーナー博士と山崎製パンによる新規分析法の共同開発を開始

1997年 (H9) 共同研究の結果、前処理工程で夾雑物除去法を検討することにより検出限界が10ppbにまで飛躍的に向上した精度を有するポストカラムHPLC(高速液体クロマトグラフィー)法開発に成功

同法は米国の公定分析化学者協会 (AOAC) より準公定法として認定され、日米両国で公定法として採用された

⇒ 同年、山崎製パンにおいては定量限界10ppb、検出限界3ppbにまで精度を向上させた

定量限界：この値以上存在すれば、目標とする精度で安定した定量が可能という指標

検出限界：この値以上存在すれば、検出できるという指標で、装置又は測定条件毎に独立した値となる

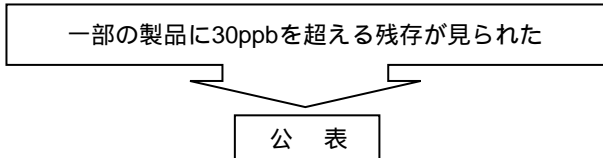
我が国の臭素酸カリウムの使用基準の「最終食品の完成前に分解、又は除去しなければならない」とは

⇒ 厚生省が定めた公定分析法で最終食品から臭素酸が検出されないこと

5 . 米国製パン業界での対応とFDAの指導

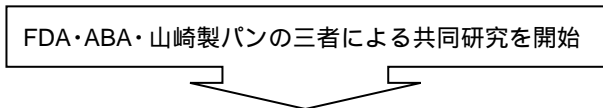
1993年(H5)JECFAにおける決議並びに30ppbレベルとなった残存分析技術の向上を受け、FDAが米国内で販売されているパン製品の分析調査を実施

同調査はFDAと山崎製パンが同一サンプルを各々分析し、その結果をつき合わせた(山崎製パンが改良した分析法にて実施)



⇒ 製パン業界側は臭素酸カリウムの添加上限量(対小麦粉)を自発的に75ppmから50ppmに減らす措置を取った

1993年(H5)FDAは米国製パン者協会(ABA)へ残存を無くすため製パン要因調査の協力を要請



残存を無くすために必要とされる配合・工程変更等に関する数多くの知見が得られた

添加量、ビタミンCの併用、硫酸第一鉄の併用など

⇒ ABAはその内容に基づき、製パンメーカーへ臭素酸カリウム使用時の指導を行なっている

1998年（H10）FDAはABAに対し製パンで臭素酸カリウムを安全に使用するためには適正製造規範（GMP）導入が不可欠であるとの見解を示した

ABAはパンの配合・工程、製品規格、原料管理、残存確認等、詳細にわたるGMPを作成

主な内容

臭素酸カリウムの添加

工程管理表を使用し添加量を記録（トレースバック可能）

臭素酸カリウムは完全に均一分散させる必要がある

配合確認試験

年1回或いは配合変更の際、最終食品中の臭素酸の残存量の確認をする 等

ABAはGMP作成後、更にFDAへアドバイスを求めた

⇒更なる安全性を確立するためFDAは、GMPや精度の高い分析法に併せ、製パン工場において最終製品中の臭素酸の残存を容易に確認する手段として、検出限界として20ppbの精度を有した簡易迅速分析法の開発を要求した

2000年（H12）山崎製パンでは、研究者をFDAに派遣し、共同研究を開始

米国パン技術研究所(AIB)もこのプロジェクトに参画し簡易迅速分析キット商品化を検討中

6 .日本における最近の状況と厚生労働省の指導

2001年（H13）6月の国会（厚生労働委員会）において民主党長妻昭衆議院議員からの質問を受け、厚生労働省は同年に審議会（薬事・食品衛生審議会食品衛生分科会毒性・添加物合同部会）を開催することとした

9月に厚生労働省は1回目の審議を開催、公定法の分析精度向上とそれを用いた市販パンの実態調査をすることを約束

2002年（H14）7月に2回目の審議を開催、公定法の分析精度を定量限界2ppb・検出限界1ppbにまで向上させるとともに国内での残存実態調査を実施し、市販パンでは残存が見られなかったことを報告

2003年（H15）3月に改良ポストカラムHPLC法について全国の検査機関に通知（検出限界0.5ppb）

臭素酸の残存分析法における分析精度の向上

分析 方法	公 表 年	研 究 者	分 析 精 度
イオンクロマト グラフィー法	1982(昭和57)	新潟薬科大 及川ら	定量限界 500ppb (検出限界 125ppb)
GC / ECD法	1983(昭和58)	茨城衛研 小山田ら	検出限界 10ppb
GC / ECD法	1988(昭和63)	兵庫公衆衛研 三橋ら	定量限界 50ppb
GC / MS法	1994(平成6)	山崎製パン 日俣ら	検出限界 30ppb
ポストカラム HPLC法	1997(平成9)	山崎製パン 日俣ら 米国FDA ワーナーら	定量限界 10ppb
改良ポストカラム HPLC法	2003(平成15)	(厚生労働省医薬局 基準課長通知)	検出限界 0.5ppb

- 1) 太字で示した分析法は公定法(当時)で、分析精度は公にされた数値を示す
- 2) 公表年は文書・報告書等で公にされた時期を示した

7 . 臭素酸カリウムによる品質改善効果

(1) 良質なパンを製造するために必要不可欠な生地熟成によるグルテン質の向上

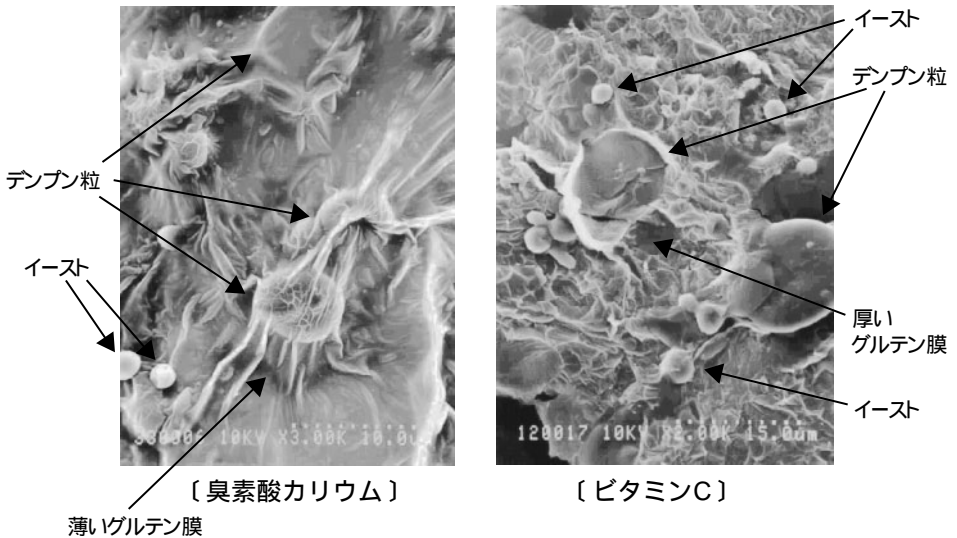
酸化反応により弾力性を有するグルテン膜を形成し、パン生地の伸長力と抗張力が増す

良好な伸展性を有するグルテン膜は、デンプン粒を取り囲み、水分の移行を抑えることにより長く水分を保持し、柔らかさを保つ

グルテン膜が発酵過程及び焼成工程中に発生した炭酸ガスやミキシングによって取り込んだ空気を抱き込み、焼成工程中の温度上昇と共にグルテン膜でできた風船が膨張し、その結果、パン生地全体が膨張し製品のボリュームが増大する

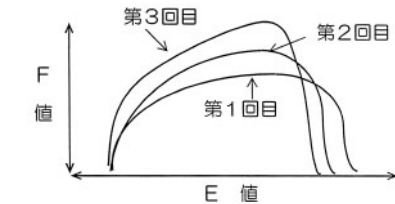
国内産小麦の非水溶性タンパク質(グルテニン・グリアジン)はグルテンの形成が弱いため製パン適性に欠けるが、臭素酸カリウムを使用することによりグルテン膜が強化され、より質の高いパンが得られる

食パン生地の微細構造(走査型電子顕微鏡観察)



⇒ 臭素酸カリウムではグルテンの薄い膜がデンプン粒を包み込むように被っているのに対し、ビタミンCではグルテンの膜が厚くデンプン粒はむき出しになっている

(2) 生地熟成時の生地の物性変化(エクステンソグラフ結果)

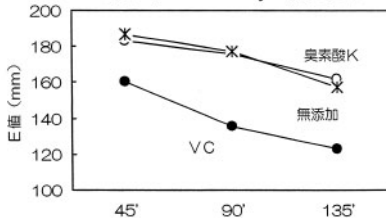


エクステンソグラフ例

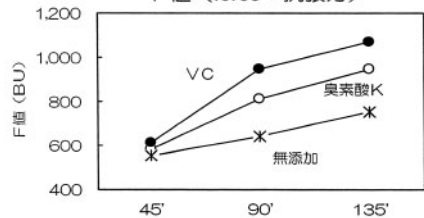
E値・F値の経時変化

第1回目引っ張り試験: 45分経過後
 第2回目 " : 更に45分経過後
 第3回目 " : 更に45分経過後

E値 (extensibility: 伸長力)



F値 (force: 抗張力)



⇒ 臭素酸カリウムではビタミンCに比べて生地の伸長力が大きく、抗張力が小さく、伸展性のある生地ができる

(3) 製品品質への影響(ブルマン型食パン)

1) 揮発性成分 (単位:ppm)

	エタノール	i-アミルアルコール	i-ブタノール
臭素酸カリウム	5947	12.2	11.5
ビタミンC	5980	14.5	13.1

2) 有機酸、遊離アミノ酸 (単位:ppm、酸度は%)

	酢酸	乳酸	酸度	遊離アミノ酸
臭素酸カリウム	293	276	2.00	243
ビタミンC	443	307	2.12	237

⇒ ビタミンCでは酸味・刺激臭により風味がマスキングされるため本来のパンの香りがでにくく、また遊離アミノ酸量が少なく焼色がボケる傾向にある

3) 物性(製造後1日経過)

	硬さ(応力gf)	歯切れ(剪断力gf)	弾力(応力回復率%)
臭素酸カリウム	180	740	40.2
ビタミンC	192	754	40.3

⇒ 臭素酸カリウムの方が老化が遅く歯切れ感も良い、ビタミンCでは歯切れ感が悪く口の中でクチャつきダマになる傾向にある

⇒ 現在、ビタミンCを用いる時は、その欠陥を補うため、ビタミンCを油脂でコーティングして発酵が進みすぎなくしたり、生地物性を改善するため数種の酵素剤を用いたりしているが、臭素酸カリウムによる生地改良効果には及ばない

8 . 水道水における臭素酸の混入

水道水での塩素処理により、有機塩素化合物であるトリハロメタン(クロロホルム等)が生成されるため、その低減を図るため塩素処理を減らし、オゾン処理を行う浄水場が増えており、その結果、水に含まれる臭素イオンとオゾンが反応し臭素酸が生成される



水道水での状況は、最近になり改善が図られているが、それでも2～5 ppbの混入が認められる

米国ではEPA(米国環境保護局)が水道水中の臭素酸上限許容量として0.010mg/L (=10ppb)を、またWHO(世界保健機関)はその上限ガイドラインとして0.025mg/L (=25ppb)を設定している。日本ではリスクアセスメントにより平成15年5月に、10ppbの上限基準が設定された

水道水中の臭素酸含有量分析値

	平均(ppb)	最多～最少(ppb)
平成10年	2.8	13.3～0.4
平成11年	2.4	5.0～0.3
平成12年	1.8	4.6～0.2
平成13年	1.7	3.1～0.2
平成14年	1.7	2.7～0.1

検出限界(溶液)0.1ppb

9 .食パン製品での臭素酸残存状況の確認

(成形方法及び臭素酸カリウムの添加形態の違い 粉末か溶液か による残存への影響)

(単位:ppb)

成形方法 生地名	プルマン成形(蓋有り)		山型成形(蓋無し)	
	粉末	溶液	粉末	溶液
食パン生地	N.D.	N.D.	8.9 ~ 15.6	0.5 ~ 2.1
レーズン食パン生地	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

N.D.; 検出せず (<0.5ppb)

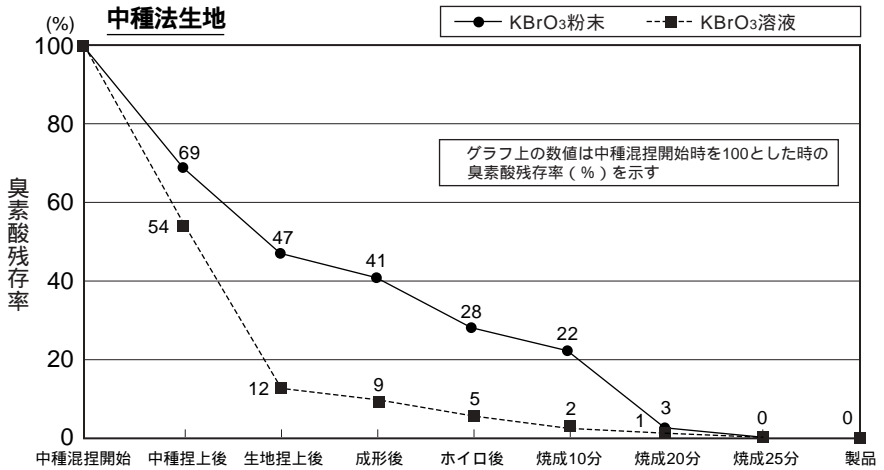
添加量: 臭素酸カリウム 12ppm、ビタミンC 5ppm(併用)

(但し、山型成形品は硫酸第一鉄 15ppmも併用)

生地重量、焼成条件等は全て同一

⇒ プルマン成形品では、生地の種類・臭素酸カリウムの添加形態に関わらず全て検出限界以下となり、山型成形品でも硫酸第一鉄の併用及び臭素酸カリウム溶液を使用することにより残存量は大きく低減する

10. プルマン型食パン工程中における臭素酸の消長



⇒ 溶液、粉末とも、焼成終了前に臭素酸は完全に分解されるが、溶液の方が早く分解が進む

中種法とは、日本の製パンメーカーにおいて食パン製造に一般に用いられる方法で、まず、小麦粉の一部とイースト、水等から中種をつくり、発酵させた後に、小麦粉と砂糖、油脂等の副原料を加えて生地をつくる方法

11. プルマン型食パンにおける臭素酸残存試験結果

期 日	テスト条件(目的)	残留結果 (ppb)	試験法精度 検出限界(ppb)
平成14年12月	臭素酸カリウム 13ppm ビタミンC 5ppm (工場ラインでの最終確認)	N D .	0.5
平成14年2月	臭素酸カリウム 13ppm ビタミンC 5ppm (バラエティ・プルマン型食パンでの確認)	N D .	3.0
平成14年2月	臭素酸カリウム 13ppm ビタミンC 5ppm (残存への工程条件の影響の確認) 1	N D .	3.0
平成14年2月	臭素酸カリウム 11~13ppm ビタミンC 5ppm (工場ラインでの確認)	N D .	3.0
平成14年1月	臭素酸カリウム 11~13ppm ビタミンC 5ppm (工場ラインでの確認)	N D .	3.0
平成13年11~ 12月	臭素酸カリウム 10~15ppm ビタミンC 0~50ppm (研究所での最適添加量確認)	N D .	3.0
平成9年6月	臭素酸カリウム 0~60ppm 2 (国立衛生試験所との残存に関する共同研究) 3	N D .	10.0

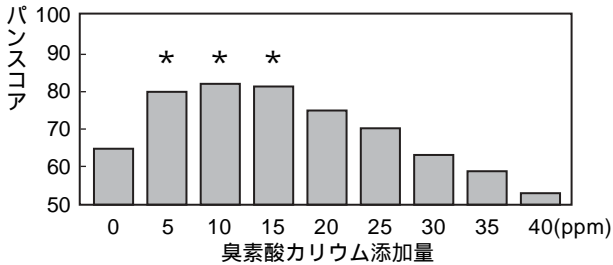
1)焼成時間・温度、生地重量等の影響を観察

2)臭素酸として

3)食品衛生研究第47巻 第8号(平成9年8月号に記載)

12. 臭素酸カリウム使用量の検討

臭素酸カリウムの使用量は、臭素酸として30ppm(臭素酸カリウムとして約39ppm)まで使用が認められているが、実際の食パンにおける使用量は臭素酸カリウムとして10~13ppmの極めて狭い範囲で良好な品質が得られる。この範囲を上回っても下回っても良い品質は得られないため過使用が防止される



中種法生地における酸化剤の添加量とパンスコアの関係
(J.of Cereal Science 1994)

13 臭素酸カリウムの安全使用に関する研究結果(要約)

中種法生地での最適添加量は対小麦粉10～13ppm程度であり、その半分近くが中種発酵時に臭素イオンに分解され、特にプルマン型食パンでは残存は一切見られなかった

平成15年3月に厚生労働省が通知した検出限界0.5ppbの改良分析法を用いても、同様の結果であった

⇒元JECFA会議・議長の小島康平先生より『JECFAの議論では、当時分析技術が未発達であったため3ppb以下ならば問題ないとの合意が成立している』旨の見解を頂いていたが、得られた研究内容は合意内容をクリアーするものとなった

14 . 臭素酸カリウム安全使用に関する管理体制

(社)日本パン工業会科学技術委員会に「(臭素酸カリウム安全使用)小委員会」を設置し、適正製造規範(GMP)に基づく管理体制の整備を図った

小委員会において、山崎製パンが出願中の製法特許に基づく臭素酸カリウム溶液(溶液化生地改良剤)を使用したプルマン型食パン製品の品質を確保し、厚生労働省の定める基準に合致する管理体制をとるため、適正製造規範に準じる「プルマン型食パンにおける臭素酸カリウムの使用に関する自主基準」を作成した

主な内容

製造管理責任者と品質管理責任者の設置による責任体制と相互チェック体制
溶液化生地改良剤の一元管理体制

(指定供給会社からの一括購入、一週間単位の供給量・生産量の突合等)

製造ラインにおける誤使用、交差汚染の防止

(生地の流用防止等)

(社)日本パン技術研究所における定期的な残存分析検査体制と製造ラインの使用認定審査・定期的監査体制

厚生労働省と協議の結果、臭素酸カリウム使用製品に次の表示をすることで了解を得た

本製品は品質の改善と風味の向上のため、臭素酸カリウムを使用しておりますが、その使用量並びに残存に関しては厚生労働省の定める基準に合致しており、第三者機関によって確認されております。

((社)日本パン工業会 科学技術委員会小委員会)

15 プルマン型食パンにおける臭素酸カリウム使用の安全性について

1979年(S54)のFisher, Ginocchioらの試験報告では、臭素酸カリウム50ppm、75ppm添加小麦粉を用いて作ったパンを毎日ラット・マウスに投与したところ、対照区と試験区には違いが見られなかった

1982年(S57)の黒川氏らの試験報告では、飲料水として250ppm、500ppmを毎日ラットに投与したところ、腎臓に腫瘍が発生した

現在の残存分析法の検出限界(0.5ppb)と比べ、50万倍から100万倍に相当する量を投与

国立衛生試験所(現 国立医薬品食品衛生研究所)の林祐造氏が行った臭素酸カリウムのリスクアセスメントによると、その実質安全量(Virtually Safe Dose: ヒトが生涯にわたり毎日臭素酸カリウムを飲んだ時に100万分の1の確率で癌が発生する濃度で、これ以下なら安全と見なせる値)は、0.95ppm(約1ppm)としている

残存分析法の検出限界0.5ppbと比べ、VSD値は約2,000倍に相当

国際的評価に関してJECFAでは、臭素酸残存分析法の精度が向上し、5ppbレベルで残存しないなら問題ないという見解があった

米国では、現在でも使用を継続しており、米国FDAは黒川氏らの試験結果に基づいてリスクアセスメントを行い、製品中の残存を20ppb以下とする管理基準を設けている。また、米国における水道水中の許容残留基準は10ppbとなっている

日本の厚生労働省は、臭素酸カリウムの使用基準として、製品中では分解または除去されなければならないと定めているが、残存を確認するための分析法の精度は検出限界で0.5ppbで、この検出限界で残存してはならないとしている。なお、厚生労働省がリスクアセスメントにより平成15年5月に設定した水道水中の許容管理基準は米国と同じ10ppbである

プルマン型食パンの臭素酸の残存は検出限界以下であった。山型食パンでは微量な残存が見られたが、臭素酸カリウム溶液を使用することにより、粉末使用時と比べその残存は約1/5に減少する

(社)日本パン工業会
科学技術委員会小委員会
〒103-0026
東京都中央区日本橋兜町15-12 八重洲カトウビル
TEL 03-3667-1976 FAX 03-3667-2049