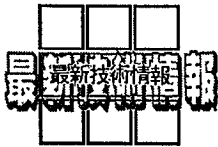


パン用生地改良剤である臭素酸カリウムの 安全使用について

山 田 雄 司

Yamada Yuji

山崎製パン(株)



パン用生地改良剤である臭素酸カリウムの安全使用について

山田 雄 司

Yamada Yuji
山崎製パン(株)

1. はじめに

山崎製パン(株)では、本年6月よりパン用生地改良剤である臭素酸カリウムを使用したブルマン型(=角型)食パン「ヤマザキサンロイヤルファインアローマ」と「国産小麦食パン」2品(写真1)の試験販売を開始した。

日本の主要製パンメーカーでは、平成4年2月にCodexのJECFA(FAO/WHO合同食品添加物専門家委員会)第39回会議での「小麦粉処理剤としての臭素酸カリウムの使用は適切ではない」との決議を受け、厚生省(当時)の指導に従い使用自粛措置に踏み切ったが、その後12年を経て使用再開に至るまでの、臭素酸カリウムの安全使用のために日米の政府機関・製パン業界団体・研究機関等と取り組んできた内容を整理し紹介したい。

2. 臭素酸カリウムとは

臭素酸カリウムは分子式 $KBrO_3$ で表される分子

量169の物質で、欧米及び日本の製パン業界で小麦粉改良剤として長年に亘り使用されてきた食品添加物である。フランスパンやドイツのライ麦パンのように炉床の上で焼成を行う、いわゆるハースブレッド類には従来からビタミンC(L-アスコルビン酸)が使用されているが、臭素酸カリウムは食型を使用する食パン製品で顕著な品質改良効果を発揮することからアメリカ・イギリスを中心に広く使用されてきた。現在、製パンでの臭素酸カリウムの使用が認められている主要な国は日本の他、アメリカ、中国である。

臭素酸カリウムの品質改良効果は、臭素酸の分解で生じた酸素分子が小麦粉中のグルテニン・グリアジンと呼ばれるタンパク質のSH(チオール)基に作用し、SS(ジスルフィド)結合によりグルテンと呼ばれるタンパク質が形成され、グルテンタンパク質の三次構造が変化し生地物性バランスが改良されることにより、パン品質が向上すると考えられている。

3. 臭素酸カリウムの優れた品質改良効果

良質なパンを得るためには、適切な生地熟成が不可欠である。生地熟成は、①アルコール類・有機酸類等の発酵生成物による、主にパンの味・風味に係わる「化学的熟成」と、②生地・パンの物理的性状に係わる「物理的熟成」の、二つの現象に大別される。無論、両者には密接な関係があるのは言うまでもないが、現在、パン生地改良剤として一般的に使用されているビタミンCではこの化学的熟成と物理的熟成がアンバランスに進むのに対し、臭素酸カリウムではこのバランスが取れていることが、良質なパンが得られる最大の理由と考えられている。

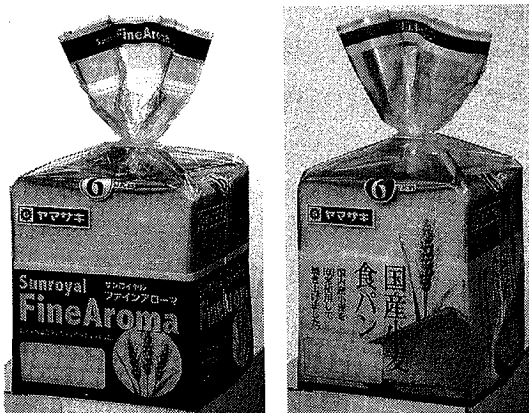


写真1 臭素酸カリウム使用製品

臭素酸カリウムがビタミンCに切り替えられたのに前後して、パン工場からパンの香りがなくなり、またパンが酸っぱくなったという意見をしばしば耳にするが、この両者をパン生地改良剤として使用したパンでは発酵生成物である各種アルコール類、有機酸類やアミノ酸量が異なることが知られている。

すなわち、ビタミンCを用いたパンでは臭素酸カリウムを使用したパンに比べ、より多く検出されるアルコール類や有機酸類がパン本来の芳ばしい風味をマスキングし、その結果、酸味・刺激臭が強く感じられるといわれる。逆に遊離アミノ酸類は少なく、そのためパンの旨みに欠け、またアミノカルボニル反応による焼色が光沢に欠けボケる傾向が見られる。これらの一連の傾向はビタミンC使用生地では化学的熟成がより進むことを示している。

ビタミンCを添加したパン生地では、抗張力が素早く発現し持続し伸展性に欠けるため、成形時の生地中の炭酸ガスを抜く工程では、生地が柔軟性に欠けるため機械的損傷を受け易く、均一な細かい内相を有した良質なパンを得ることは難しい。さらに強い抗張力がそのまま製品に持ち越されるため、口の中で凝集しやすく団子状の食感になる。

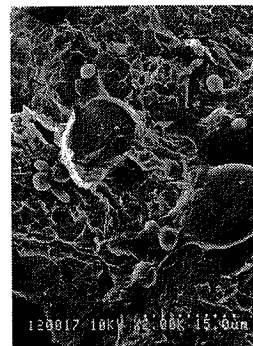
現在使用されているビタミンCタイプの生地改良剤ではこのような欠点を補うため、ビタミンC自体を高融点油脂でコーティングすることや各種酵素剤の併用が一般的に行われているが、工程変動による品質的なブレが生じやすい、味・風味の面での解決ができていない、という難点がある。

一方、臭素酸カリウムを添加した生地では、抗張力は成形後の第二発酵工程から焼成初期段階に穏やかに発現するため、成形時における生地伸展性が優れ機械的損傷も少なくガスは均一に抜け、その結果、パンのきめ立ちが均一で細かくしっとりした滑らかな食感を有するパンが得られる。

写真2には両者を使用したパン生地の走査電子顕微鏡写真を示した。左側の臭素酸カリウム添加生地では薄く伸びたグルテン膜が澱粉粒子を均一に覆っているのに対し、右側のビタミンC添加生地ではグルテン膜はやや厚くゴソゴソとした感じがし、澱粉粒子の一部がグルテン膜を突き破っている状況がうかがわれる。これらの物理的熟成度合いの違いが製品のきめ立ち・食感・老化に大き



臭素酸カリウム



ビタミンC

写真2 食パン生地の微細構造 (走査電子顕微鏡写真)

く影響していると考えられる。

4. 臭素酸カリウムの安全性に係わる問題

臭素酸カリウムは1910年代にアメリカで使用特許が認められ、日本では戦後アメリカ式のパン食の普及に伴い、昭和28年に食品添加物としての使用が認められた。昭和52年になり、厚生省が行った食品添加物の安全性評価作業で臭素酸カリウムに変異原性が見られたことが発表されてから、その使用中止を求める消費者団体等による反対運動が盛んに行われるようになった。そのため、国内の主要製パンメーカーは昭和55年後半までには使用を自粛し、臭素酸カリウムの代替としてビタミンCタイプの生地改良剤を用いるようになった。

昭和57年になり、国立衛生試験所の黒川らの研究でラットに高濃度(250ppm, 500ppm)の臭素酸カリウムを飲料水として投与したところ腎臓に腫瘍が見られたという報告が発表された。さらに昭和60年代になり、臭素酸カリウムの安全性の問題は、その分解により生成する活性酸素に起因することが明らかにされている。

臭素酸カリウムの安全性に関する問題が明らかになったことを背景に、厚生省はパン製品中での臭素酸残存の実態を調べるため、新潟薬科大学の及川教授(現在)に分析法開発を依頼した。開発された定量限界500ppbの精度を有したイオンクロマトグラフィー法ではパン製品中に臭素酸の残存が見られなかったことから、昭和58年、厚生省は食品衛生法を改定し、「臭素酸カリウムの使用はパンに限定し、その使用量は小麦粉1kg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、臭素酸カリウムの使用基準を厳しくした上で、その使用を引き続き認めた。その結果、その後徐々に臭素酸カリウムの使用を再開する製パンメーカーが増加した。

平成2年になりイギリスは臭素酸カリウムの使用禁止措置に踏み切り、さらに平成4年には冒頭に述べたように国際的な食品規格の決定機関であるCodexのJECFAでの決議により、国内の主要パンメーカーは再び使用自粛を余儀なくされた。当時、イギリスでの禁止措置及びJECFAで決議に至った科学的根拠が明らかにされておらず、さらにビタミンCタイプの生地改良剤と比べ、臭素酸カリウムは格段に優れた製パン改良効果を有することから、山崎製パン(株)ではその事実関係を知るため、イギリス・サレー大学のウォーカー教授(当時JECFA委員)及びアメリカ・FDA(食品医薬品局)を訪ねた。

その結果、イギリスでは日本の茨城県衛生研究所が開発したガスクロマトグラフィー法(GC/ECD法)を改良し、イギリス国内で販売されているパン製品を分析したところ、最高200ppbを超える残存が見られたため使用禁止措置に踏み切ったことが判明した。イギリスではチョウリウッド法という、多量の臭素酸カリウムを用いわずか2時間程度で製品を作り上げるイギリス特有の速成製パン法が一般的に用いられており、それが製品中に残存する原因となったと考えられている。

一方、アメリカ・FDAは、イギリスが採用したGC/ECD法は再現性に乏しく信頼性に欠けると判断し、より信頼性の高い分析法を開発した上で、アメリカ国内の製品での臭素酸の残存の実態を調べ、対応を検討したいという考えであった。そのような背景から、山崎製パン(株)はFDAから新たな分析法の開発に関し協力を求められ、それを契機に、分析法開発のためFDA研究所への研究員の派遣等により頻繁な情報交換が可能になった。

5. 高精度残存分析法の開発

山崎製パン(株)では平成4年内に定量限界30ppbの精度を有するガスクロマトグラフィー法(GC/MS法)を開発し、その内容をFDAに紹介した。しかし、その後、FDAではアメリカ国内で販売されていたパン製品中の残存臭素酸量分析データに基づくリスクアセスメントを行い、十分安全

なレベルとして20ppb以下の残存なら問題ないという新たな知見が得られたことから、平成6年になり、FDAは検出限界として10ppbの精度を有する分析法の開発が必要との見解を示した。

当時、FDAはEPA(環境保護局)と水道水中の臭素酸残存基準の設定作業を進めており、その分析法としてo-ジアニシジンの発色反応を利用した高速液体クロマトグラフィー法(ポストカラムHPLC法)の採用を予定していた。

FDAと山崎製パン(株)では、パン製品での残存臭素酸測定の高精度分析法として、この方法の可能性について共同で検討を行い、比色分析を妨害するパン試料由来の夾雑物や妨害イオンを完全に除去する前処理方法が確立できれば、その可能性は高いと判断し、その後はポストカラムHPLC法の採用を前提とし、パン試料の前処理方法の確立のため各種検討を重ねた。

その結果、平成9年になりパン製品での残存臭素酸測定法として検出限界3ppbの精度を有する分析法が開発でき、平成11年AOAC(公定分析者協会)より準公定法(Peer-Verified Method)として認定され、アメリカ国内での残存臭素酸分析法として正式に採用されるに至った。また、日本国内においても、この分析法の精度評価に関し国立医薬品食品衛生研究所と共同作業を行い、平成9年に定量限界10ppbの精度を有する分析法として厚生省課長通知がなされた。

さらに、厚生労働省(平成13年の省庁再編により呼称変更)は昨年ポストカラムHPLC法の前処理法を改良し、その精度は検出限界として0.5ppbまで向上した。なお、厚生労働省は同年、水道水中の臭素酸上限許容量としてアメリカ同様10ppbの基準を設定した。

6. 臭素酸カリウムの安全使用に関する研究

山崎製パン(株)ではFDAとの高精度分析法開発のための共同作業に並行し、アメリカ大手製パンメーカーが加盟するアメリカ製パン者協会(ABA)によるプロジェクトにも参画し、臭素酸カリウムの安全使用に関する研究の一環としてパン製品での臭素酸の残存に係わる配合・工程要因の把握を行った。その作業では、山崎製パン(株)は先に開発したGC/MS法による残存分析作業を全面的に担った。その結果、①臭素酸カリウムの添加

量が少なければ残存しにくくなる他、ビタミンCや硫酸第一鉄と併用することにより臭素酸の残存量は低減し、また栄養強化小麦粉や漂白小麦粉を使用すると残存しにくくなること、②一方、アメリカで使用が認められている小麦粉改良剤（酸化剤）のADA（アゾジカルボアミド）やヨウ素酸カリウムと併用すると残存しやすくなること、③発酵工程が長い程、焼成時間が長い程、焼成温度が高い程、残存しにくくなること、等が明らかになり、この内容はABAにより冊子にまとめられFDAに報告されると共に、ASBE（アメリカ製パン設備協会）の年次大会等でも発表された。

さらに、ポストカラムHPLC法の開発により飛躍的に分析精度が向上し、これまで知り得なかった新しい事実が次々と明らかとなった。

はじめに、製パン工程中の臭素酸の消失状況を知るため、各工程における臭素酸の残存（図1）を調べたところ、角型食パン製品に一般的に用いられる標準中種法では、中種発酵終了時には添加した臭素酸の半分近くが分解され消失していた。さらに、オープン投入直前には添加した量の1/4になり、焼成終了時間（33～35分）の10分前には臭素酸の残存は一切見られなくなった。

また、これまでの分析法では通常のパン製品からは臭素酸の残存は確認されていなかったが、開発したポストカラムHPLC法を用い各種パン製品中での残存を確認したところ、菓子パン製品（アンパン・ロール製品等）では全ての製品に検出限界0.5ppb以上の残存が見られ、また食パン製品でも、角型食パンでは一切残存は見られなかったものの、山型食パンでは微量の残存が確認された。また残存が見られなかった角型食パン生地を用い山型食

パンにした場合も臭素酸の残存が見られたことから、生地配合以上に焼成蓋の使用の有無が残存に大きく係わっていることがわかった。

山型食パンの部位毎の臭素酸残存量を確認したところ、臭素酸の残存が見られた部位は食型から露出するパン皮上部のわずか厚さ1～2mmの範囲内のみで、食型に接するパン皮部や表面と比べ火通りが悪いパン中心部には一切残存は見られなかった。この一連の結果は、臭素酸の分解は加熱度合いが強いほど進むという、従来からの考えとは明らかに異なるもので、臭素酸カリウムを安全に使用する方法、すなわち確実に残存しない条件を見出すため、さらにその原因の科学的な究明を進めた。

角型・山型食パンのトップ面の焼成初期段階の温度上昇を比較したところ、焼成蓋を使用する角型食パンではタンパク質の変性温度の目安となる70℃に達するまでに4分近く要するのに対し、焼成蓋を使用しない山型食パンではわずか30秒程度で70℃に達し、それ以降トップ面での臭素酸残存量にほとんど変化は見られなかった。

これらの結果から、山型パンで残存する要因の一つとして、そのトップ面では、オープン投入後、臭素酸から発生した酸素分子の受け手であるタンパク質の変性温度域に速やかに達してしまうため、臭素酸の分解が大きく抑制されることが上られる。

また、臭素酸カリウムは水に対する溶解性が低いいため予め水で溶解し山型パン生地に添加したとき、残存量の顕著な低減効果が観察されたことから、オープン投入直後山型パンの表面では直接熱気に晒されることにより急激な温度上昇に併せ水分が急激に蒸散することも臭素酸の分解を抑制し、残存する要因の一つになっていると考えられた。

以上の結果から、①使用を角型食パンに限定する、②パン生地で分散性を高め、より確実に残存しないように臭素酸カリウム水溶液を使用することにより、使用基準に合致した安全使用が可能と判断した。

これらの一連の知見は、論文として日本食品科学工学会誌に掲載されると共に、同学会及びAACC（アメリカ穀物化学者協会）年次総会で口頭発表を行った。

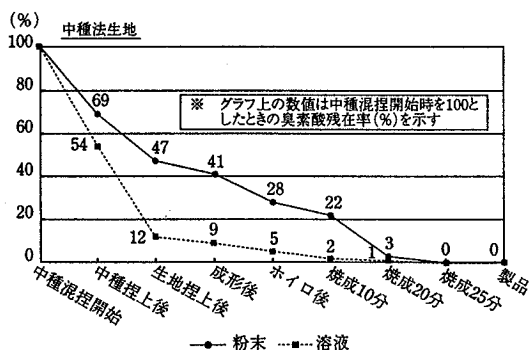


図1 プルマン型食パン工程中における臭素酸の消長

7. 臭素酸カリウムの使用再開に向けた取り組み

臭素酸カリウムの安全使用に関する科学的な根拠が明らかになったことから、山崎製パン(株)が中心となり、使用を希望する製パンメーカーが加わり、(社)日本パン工業会内に科学技術委員会小委員会が設置された。小委員会では、臭素酸カリウムを安全使用するため適正製造規範(GMP)に基づいた使用管理体制整備を目的とした、「ブ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」を策定した。

その内容は、①指定供給会社からの臭素酸カリウム溶液生地改良剤(以下、溶液化生地改良剤という)の一括購入と、指定供給会社による一週間単位の溶液化生地改良剤使用量とその使用製品生産量の突合による、一元管理体制の確立、②製パンメーカーでの製造管理責任者・品質管理責任者設置による責任体制の明確化と相互チェック体制の確立、③各種管理基準書・作業手順書・記録表作成による適正作業の明確化とその確認、④第三者機関として(社)日本パン技術研究所・研究調査部による臭素酸残存分析体制と同所のフードセーフティ部による製造ラインの使用認定審査と使用開始後の監査体制の確立、等を骨子とするものである。

以上の内容を、臭素酸カリウムの安全性に関して指導をいただくと共に情報交換をさせていただいていた厚生労働省担当課に提示したところ、これまで臭素酸カリウムについては加工助剤として取り扱われ表示義務はなかったが、トレースが可能になるよう表示を行ってほしいとの要請があり、使用製品には「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」との表示を行うことで厚生労働省の了解をいただいた。

8. 臭素酸カリウム使用製品販売前の取り組み

臭素酸カリウム使用製品が市場に受け入れられるためには、優れた品質を有し安全かつ安心できる

ものであることを消費者に十分理解してもらうことが不可欠であることから、そのリスクコミュニケーションを積極的に行った。

はじめに、科学技術委員会小委員会は昨年12月に、主要消費者団体及び生活協同組合の方々を対象とした「臭素酸カリウムの安全使用について」の研究発表会を開催し、一連の研究内容を説明すると共に、臭素酸カリウム使用製品の試食並びに意見交換をさせていただく機会を持った。そこでは多くの建設的な意見をいただくことができたが、出席した多くの方々から国産小麦での臭素酸カリウムの応用の可能性について尋ねられたことから、早速、臭素酸カリウムの国産小麦での効果について確認を行った。

その結果、国産小麦のグルテン質はアメリカ・カナダ産小麦と比べ劣るため、大量製パン法では従来はバイタルグルテンの使用を余儀なくされ、パン品質も十分なレベルのものが得られていなかったが、臭素酸カリウム使用時にはバイタルグルテンを使用しなくても良好な製パン性が得られることが判明し、山崎製パン(株)では、本年6月からの臭素酸カリウムを使用した角型食パン「ヤマザキサンロイヤル ファインアローマ」と併せて「国産小麦食パン」を試験販売することとした。

製造予定工場においては、自主基準に定めた内容に則り、使用予定品を試作し(社)日本パン技術研究所・研究調査部での臭素酸残存分析で残存しないことを確認後、安全に使用できる体制が整っているか、同・フードセーフティ部の使用前審査を受け、製造予定全工場が適合と評価された。

9. 販売開始後の状況

販売開始後においても、(社)日本パン技術研究所・研究調査部及びフードセーフティ部による定期的な製品中の臭素酸残存分析及び使用開始後の定期監査を受け、確実に安全な製品がお客様に提供できる体制が整備されていることを確認している。このような万全の取り組みを進めた結果、試験販売は順調に推移し、本年9月から本格的な販売を開始した。