

## 食パン中の残存臭素酸量に及ぼす製パン条件および還元剤の影響†

中村美香子<sup>§</sup>, 野田正順, 村上隆之, 日俣克一, 細谷誠生, 山田雄司  
山崎製パン(株) 中央研究所

Effect of Reducing Agents and Baking Procedure on the Residual Bromate in Bread  
(The study of bromate residues in bread Part1)

Mikako Nakamura<sup>§</sup>, Masaaki Noda, Takayuki Murakami, Katsuichi Himata,  
Seio Hosoya and Yuji Yamada

Yamazaki Baking Co., Ltd, Central Laboratory, 3-15-6, Chitose, Sumida-ku, Tokyo 130-0025

Potassium bromate, which contributes to the formation of disulfide bonds in wheat protein in dough and increased gas-retaining capacity, has been used as a bread improver since the 1910s. However, it has been reported that potassium bromate has a mutagenicity based on experiments with rats. Thereby, the regulations in Japan stated that in the case of bread, residual bromate must be reduced or removed from the final products. Residual contents of potassium bromate in bread extracts prepared by the improved method were measured by high performance liquid chromatography (HPLC) with post-column reaction for the coloring of bromate. No residual bromate was detected in Pullman-type breads with 13 or 15 mg potassium bromate added per kg of flour. On the other hand, the residual bromate determined in open-top type bread with 9-30 mg potassium bromate added per kg of flour, was found localized on the top of crust put out of the baking pan. Reducing agents such as L- ascorbic acid (AsA), cysteine and glutathione and ferrous sulfate were added to the open-top type bread to reduce the residual bromate. Adding both AsA and ferrous sulfate accelerated the decrease in the residual bromate in the open top-type bread.

(Received Aug. 13, 2003 ; Accepted Feb. 6, 2004)

臭素酸カリウムは優れたパン生地改良剤として広く知られており、パン生地のかま伸びを促進するなどの製パン性を高める、或いは、収穫年度による小麦品質の変動が最終パン製品へ及ぼす影響を最小限にする等の機能を有している。パン生地中に添加した臭素酸カリウムは小麦タンパク質中のチオール基(-SH基)を酸化し<sup>1)2)</sup>、タンパク質の三次構造を変化させ<sup>3)</sup>、生地の粘弾性を高める結果<sup>4)~6)</sup>、パンの比容積が増大し、火通りがよく、歯切れと口溶けがよい食感となる。この臭素酸カリウムは生地の粘弾性を高める効果があり<sup>5)</sup>、また、生地に柔軟性が要求される成形工程までは生地の粘弾性を高める効果が緩やかであり、生地の温度が上昇するホイロ工程から顕著になるという特徴が経験的に知られている。一方、現在、臭素酸カリウムの代替として広く使用されているビタミンC(L-アスコルビン酸)は、生地の粘弾性を比較的早い段階で顕著に高めるが<sup>6)7)</sup>、製パン工程後期での機能が低いと考えられ、臭素酸カリウムと比較するとパン生地改良剤としての効果は不十分である。

臭素酸カリウムは、1910年代に米国においてパン生地改良剤として使用が開始され、欧米及び日本においてもその使用が広まり、1953年に日本において小麦粉処理剤として食品添加物に認定された。しかし、1977年に厚生省がその研究報告のなかで臭素酸カリウムの変異原性を発表したことから、1980年に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という申し合わせを行い、大手製パンメーカーを中心に臭素酸カリウムの使用自粛が行われた。その後、1982年に、イオンクロマトグラフィ法(検出限界500ppb)によるパン生地中の臭素酸の残存分析法<sup>8)</sup>が開発され、その分析法による残存試験報告が出され、どの程度の添加でどの検体に残存するかが明らかとなった。また、国立衛生試験所における実験において、ラットに変異原性が認められた<sup>9)</sup>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い、臭素酸カリウムのパン以外への使用を禁止し、小麦粉の場合も臭素酸として小麦粉1kgにつき0.03g(対小麦粉30ppm)以下の使用に制限し、かつ、最終食品に残存しないという使用基準を設定した。1992年にコーデックス(CODEX)のFAO/WHO合同食品添加物専門家会議(JECFA)によって、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が出さ

† 食パン中の添加臭素酸カリウムの残存に関する研究(第1報)  
〒130-0025 東京都墨田区千歳3-15-6

§ 連絡先 (Corresponding author), nakamura@yamazakipan.com

れた。これにより、厚生省の要請によって、日本パン工業会及び全日本パン協同組合連合会は臭素酸カリウムの使用を自粛し、現在に至っている。

1980年代から臭素酸の安全性に対する関心が高まるなか、1982年のイオンクロマトグラフィ法では分析精度に問題があり、より高感度な分析法の確立が求められるようになった。特に、最終パン製品における臭素酸の残存量に関する研究が注目され、パン中の臭素酸の高感度分析法の開発研究がなされ、1992年には質量分析器付きガスクロマトグラフィ (GC/MS 法) を用いた場合の臭素酸の検出限界は 30 ppb となった<sup>10)</sup>。さらに、Himata ら<sup>11)12)</sup>によって、試料からの臭素酸抽出に固相抽出及びイオン交換カラム等を組み合わせた前処理によって効率よく夾雑物を除去する方法が開発され、更に、検出・定量にはポストカラム高速液体クロマトグラフィ (ポストカラム HPLC 法) を用いる方法が報告された。この方法による検出限界は 3ppb と分析精度が飛躍的に向上し、AOAC International (AOAC) より準公定法に認定された。2002年には秋山らが更にこの前処理法を用いて臭素酸を抽出し、誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP/MS) を装備したイオンクロマトグラフィ法を用いて定量した場合の検出限界は 2 ppb となった<sup>13)</sup>。さらに、同年、四方田ら<sup>14)</sup>によって抽出の際に陰イオン固相抽出カートリッジを用い臭素酸の濃縮を伴う改良微量分析法が開発された。この改良微量分析法の検出限界は 0.5 ppb であり、2003年3月に、厚生労働省より食品中の臭素酸カリウム分析法の公定法とするという通達がなされた。

米国においては、FDA (食品医薬品局) が定量的リスクアセスメントの手法を用い、100万分の1の確率でガンが発生する危険性はパン中の臭素酸として 20 ppb の濃度に相当すると推定しており、米国のパン業界に対し最終パン製品中の臭素酸残存量を 20 ppb を下回るよう要請している<sup>8)</sup>。これに対し米国製パン者協会 (ABA) は臭素酸安全使用に関する適正製造規範 (GMP) について検討中である。

以上のように、近年における急速な分析技術の向上によって、パン中に極めて微量の臭素酸が残存した場合には、その残存量を確認定量することが可能になった。また、パンの種類或いは製造方法の違いによって、臭素酸の残存量が異なることが明らかとなってきている。我々が行った予備試験においては、臭素酸カリウムの添加量が適正な条件下では、角型食パンには改良微量分析法<sup>14)</sup> (検出限界 0.5 ppb) を用いても残存臭素酸は検出されなかった。一方、一部の山型食パンにおいては同量の臭素酸カリウムの使用でも微量の残存が認められた。そこで、本研究では山型食パンのようなパンの製造に臭素酸カリウムを使用した場合においても、パン中の臭素酸の残存を防止する手段を見いだす目的で、臭素酸カリウムを使用した食パンの各製造工程における臭素酸の残存量を検討するとともに、製品

に臭素酸が残存する場合のその除去方法を検討することとした。

## 実験方法

### 1. 試料の調製

角型食パンと山型食パンを、表 1 及び表 2 に示した原料配合及び製造工程を用いてそれぞれ調製した。その際に用いた原料のうち、小麦粉は日清製粉(株)製の強力粉(水分量 14.0%、灰分量 0.42% 及びタンパク質量 12.3% (N×5.7))を用い、小麦粉の使用量は 3 kg~4 kg とした。また、イーストはオリエンタル酵母工業(株)製の圧搾イースト、乳化剤は理研ビタミン(株)製のエマルジー MM100、砂糖は大日本明治製糖(株)製のグラニュー糖、油脂はミヨシ油脂(株)製の植物性ショートニング、明治乳業(株)製の脱脂粉乳及び新日本ソルト(株)製の精製塩を用いた。臭素酸カリウムはキンダ化学(株)製の食品添加物規格品を、L-アスコルビン酸 (以後、AsA と略記する) 及び硫酸第一鉄 (乾燥) は純正化学(株)製の食品添加物規格品を用いた。

臭素酸カリウムの添加濃度は、添加量の影響を検討する場合には、角型食パンで小麦粉 1 kg に対して 13, 15 及び 30 mg (それぞれ、対粉 13, 15 及び 30 ppm) とし、山型食パンで小麦粉 1 kg に対して 9, 13 及び 30 mg (それぞれ、対粉 9, 13 及び 30 ppm) とした。尚、臭素酸カリウムはいずれも粉末の状態で添加した。また、その他の場合では角型及び山型食パンへの臭素酸カリウムの添加濃度は対粉 11.7 ppm (水溶液添加或いは粉末添加) とした。

### 2. 臭素酸カリウムを添加した食パン中の臭素酸残存量の測定

臭素酸カリウムを添加した山型及び角型食パン中の臭素酸の残存量を測定するため、4 項を除き、それぞれフードカッターを用いて製品全体を均一に粉碎し試料とした。臭素酸の測定は、既述のポストカラム HPLC 法<sup>11)12)</sup>、或いは陰イオン固相抽出カートリッジ濃縮法による試料の前処理を行った後にポストカラム HPLC 法で検出する改良微量分析法<sup>14)</sup>を用いた。各測定方法の検出限界は、それぞれ 3 ppb (定量限界は 10 ppb) 及び 0.5 ppb (定量限界は 1.5 ppb) である。

### 3. 製造工程における臭素酸残存率の変化

前項に示した角型及び山型食パン試料の製造工程における臭素酸の残存率を測定するため次の製造工程中に試料を採取した。①中種混捏後、②本捏後、③成形後、④ホイロ後、⑤焼成 10 分後、⑥焼成 20 分後の生地及び⑦焼成・クーリング後の食パンとした。採取した①~⑥までの試料は凍結乾燥後、フードカッターを用いて粉碎し、⑦の試料は、2 項と同様に製品の全体をフードカッターを用いて粉碎した。臭素酸の残存率は、始めの臭素酸カリウムの添加量から臭素酸量を求め、その値を 100% として算出した。尚、このときの臭素酸残存量の測定は、ポストカラム

表 1 中種法を用いた角型食パンの原料配合及び製造工程

中種配合 (%)		本捏配合 (%)	
小麦粉 (強力粉)	70	小麦粉 (強力粉)	30
イースト	2	砂糖	7
イーストフード*	0.1	油脂	5
乳化剤	0.3	脱脂粉乳	2
水	40	塩	2
臭素酸カリウム	適宜	水	28
硫酸第一鉄	適宜		
L-アスコルビン酸	適宜		

\*酸化剤を除く

中種工程		本捏工程	
混捏	L3 H2 (分)	混捏	L2 H3 ↓ (油脂添加) L2 H6 (分)
捏上温度	24°C	捏上温度	27°C
発酵時間	4 時間	フロアタイム	20 分
		分割	500 g
		丸め	
		ベンチタイム	20 分
		ガス抜き (圧延)	
		成形 M 型	該圧延生地をカーリングにより巻き込み、棒状とし M 型にする
		型詰	3 個の M 型成形生地を 3 斤食パン類用焼成型に詰める
		ホイロ	38°C, 50 分
		焼成 (蓋をかぶせる)	210°C, 33 分間

HPLC 法<sup>11)12)</sup> (検出限界 3 ppb) を用いた。

#### 4. 製品中に残存している臭素酸の分布の測定

臭素酸カリウムを添加した角型及び山型食パン中の臭素酸の残存量の分布を測定した。図 1 に、試料採取部位を示した。角型及び山型食パンへの臭素酸カリウムの添加濃度は対粉 11.7 ppm (水溶液添加) とした。尚、このときの臭素酸残存量の測定は、改良微量分析法<sup>14)</sup> (検出限界 0.5 ppb) を用いた。

#### 5. 臭素酸カリウムを添加した山型食パン中の臭素酸残存量の低減方法の検討

##### (1) 硫酸第一鉄及び AsA の添加濃度の設定

山型食パンの製パン性を損なわず、かつ、臭素酸の残存量を可能な限り低減するための臭素酸カリウムの添加濃度を検討した。始めに、臭素酸カリウムの分解促進効果を示すことが知られている硫酸第一鉄<sup>16)17)</sup> 及び AsA<sup>10)18)</sup> の添加濃度について検討した。尚、本実験では臭素酸カリウムの添加濃度は対粉 11.7 ppm (粉末及び水溶液添加) とし、いずれの場合も、硫酸第一鉄及び AsA の添加濃度は、それぞれ対粉 15, 30 及び 45 ppm 及び 20, 30, 40 及び 50 ppm とした。尚、このときの臭素酸残存量の測定は、改良微量分析法<sup>14)</sup> (検出限界 0.5 ppb) を用いた。

##### (2) 還元剤等の各種添加物による臭素酸残存量の低減効果

SH 基を持つ低分子量化合物であり還元剤としての効果を示すシステイン及びグルタチオンの臭素酸残存量の低減への効果を検討した。システインの添加濃度は、対粉 11.7 ppm とし、グルタチオンの添加濃度は、対粉 30 ppm とした。尚、いずれの場合も、臭素酸カリウムの添加濃度は対粉 11.7 ppm とし、硫酸第一鉄 (対粉 15 ppm) と AsA (対粉 20 ppm) も同時に添加することとした。尚、このときの臭素酸残存量の測定は、ポストカラム HPLC 法<sup>11)12)</sup> (検出限界 3 ppb) を用いた。

(3) 製造工程の条件の違いによる臭素酸残存量の低減効果  
山型食パンに残存する臭素酸を低減するため、焼成条件及び焼成型の蓋について検討した。本研究において調製した山型食パンの焼成は、表 2 に示したように 170°C で 30 分間行う。しかし、角型食パンの場合は 210°C で 33 分間焼成する。そこで、山型食パンの焼成温度を 210°C とし焼成時間を変えた場合の臭素酸残存量について検討した。また、山型食パンは、角型食パンと比較すると、生地配合が若干異なる (表 1 及び表 2 参照) と共に、パン型に焼成蓋をしないで焼成する。そこで、これらの差異が臭素酸の残存に影響を及ぼすかを検討するために、山型食パンに焼成蓋をして焼成したパンを調製し、その臭素酸の残存量を測定した。尚、いずれの場合も臭素酸カリウムの添加濃度

表 2 中種法を用いた山型食パンの原料配合及び製造工程

中種配合 (%)		本捏配合 (%)	
小麦粉 (強力粉)	70	小麦粉 (強力粉)	30
イースト	2	砂糖	5
イーストフード*	0.1	油脂	5
乳化剤	0.3	脱脂粉乳	2
水	40	塩	2
臭素酸カリウム	適宜	水	25
硫酸第一鉄	適宜		
L-アスコルビン酸	適宜		

\*酸化剤を除く

中種工程		本捏工程	
混捏	L3 H2 (分)	混捏	L2 H3 ↓ (油脂添加) L2 H4.5 (分)
捏上温度	24℃	捏上温度	27℃
発酵時間	4 時間	フロアタイム	20 分
		分割	520 g
		丸め	
		ベンチタイム	20 分
		ガス抜き (圧延)	
		成形	該圧延生地をカーリングにより巻き込み、棒状とする
		型詰	2 本の成形生地を 3 斤食パン類用焼成型に詰める
		ホイロ	38℃, 70 分
		焼成 (蓋をかぶせない)	170℃, 30 分間

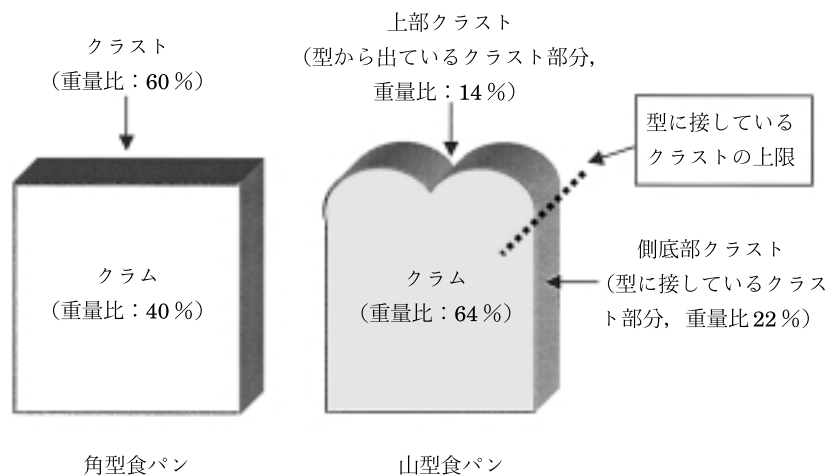


図 1 角型及び山型食パン中の残存臭素酸の分布測定のための試料の採取

は対粉 11.7 ppm (粉末添加) とした。尚, このときの臭素酸残存量の測定は, 改良微量分析法<sup>14)</sup> (検出限界 0.5 ppb) を用いた。

#### 6. 製造所の違いによる角型食パン中の臭素酸残存量の測定

大型の製パン工場では, 実験室レベルの製パン (小麦粉使用量 3 kg~4 kg) と異なり, 大型の製パン機械及び設備

を用いて多量の生地 (小麦粉使用量 150 kg~300 kg) が一度に調製される。また, 製パン機械及び設備は製造所毎に異なる場合が多い。そこで, 角型食パン中の臭素酸の残存量に関する実験室レベルの製パン試験結果を大型製パン工場における実際の製パンに正確に反映できるかを確認する目的で, 実際の製造所 (6 箇所) において, 試験製パンと同程度の濃度 (対粉 12 ppm) の臭素酸カリウムを添加した

角型食パンを試験的に調製し、その時の臭素酸残存量を測定した。尚、このときの臭素酸残存量の測定は、改良微量分析法<sup>4)</sup>（検出限界 0.5 ppb）を用いた。

実験結果及び考察

1. 臭素酸カリウムを添加した食パン中の臭素酸残存量の測定

臭素酸カリウムを添加した角型及び山型食パン中の臭素酸の残存量を測定した結果を表3に示した。臭素酸の添加濃度が13及び15 ppmにおいて角型食パンからは臭素酸は検出されなかった。しかし、添加濃度が30 ppmの場合は、臭素酸残存量が0.9 ppb（検出限界 0.5 ppb）であり、添加濃度が比較的高くなると臭素酸が残存することが認められた。一方、山型食パンからは臭素酸の残存が確認され、臭素酸カリウムの添加濃度が高くなるほど臭素酸の残存量が多くなる傾向が認められた。そこで次に、山型食パン類の臭素酸残存量の低減を試みることにした。

2. 製パン工程における臭素酸残存量の変化

臭素酸の分解を促進する製パン工程を明らかにするた

表 3 臭素酸カリウムを添加した食パン中の臭素酸残存量

	臭素酸カリウムの添加濃度 (対粉 ppm)	残存臭素酸量 (ppb)
角型食パン	13	N D <sup>a</sup>
	15	N D <sup>a</sup>
	30	0.9
山型食パン	9	7.1
	13	13.3
	30	48.0

<sup>a</sup> 検出限界<0.5 ppb

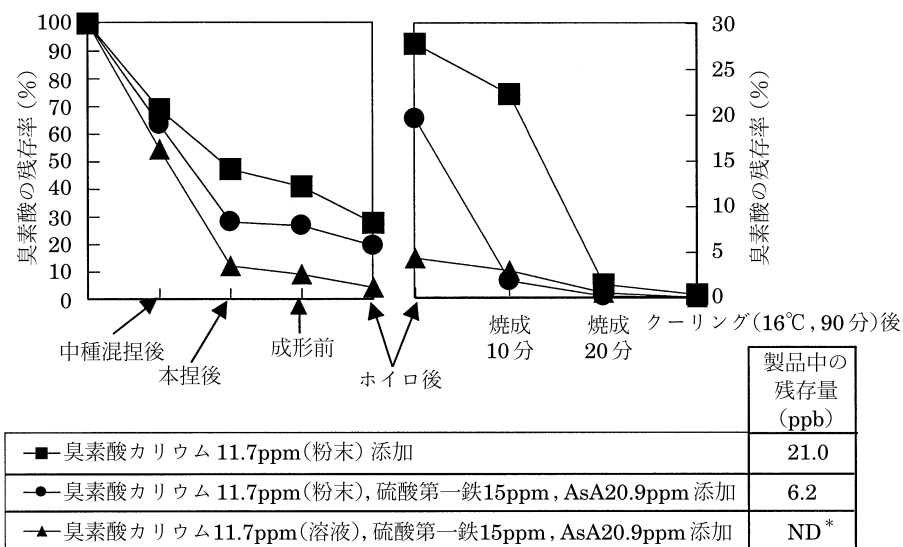
め、山型食パンの製造工程における臭素酸の残存量の変化を測定した。図2に示したように、粉末の臭素酸カリウムを単独で添加した場合は、本捏後で約50%程度、ホイロ後で約30%程度の臭素酸残存率を示し、さらに、焼成中に著しく残存率が低下することが明らかとなった（検出限界 3 ppb）。この傾向は、臭素酸カリウムの水溶液添加、或いは硫酸第一鉄及びAsAを添加した場合も同様であったが、焼成前（ホイロ後）の時点で臭素酸残存量が低い条件ほど、製品中の残存量が低い傾向が認められた。

さらに、製パン工程における臭素酸残存率の変化を、焼成後の臭素酸の残存量が検出限界以下である角型食パンと、山型食パンを比較した結果を図3に示した（検出限界 3 ppb）。その結果、角型食パンと山型食パンのホイロ後までの製造工程中の臭素酸残存率の変化に大きな差は認められなかった。しかし、図3に示したように、角型食パンと山型食パンの製品中の臭素酸残存量を比較した場合顕著に異なり、実験結果1（表3）と同様に山型食パンには臭素酸が残存しやすいことが明らかとなった（検出限界 3 ppb）。これらの結果より、食パン中の臭素酸の残存量には、焼成条件が焼成前の生地中の残存量と同様、或いはそれ以上に多大な影響を及ぼすことが明らかとなった。

そこで、山型食パン中の臭素酸の残存を低減することを目的とし、角型及び山型食パン中の残存臭素酸の分布を測定し、その部位に残存している臭素酸を効率よく分解する方法について検討することとした。

3. 製品中に残存している臭素酸の分布の測定

角型及び山型食パン中の残存臭素酸の分布（図1参照）を測定した結果を表4に示した。その結果から、焼成蓋をせずに焼成する山型食パンの場合は上部クラスト（型に接していないクラスト）に臭素酸が残存していることが明ら



\* 検出限界<3ppb

図 2 山型食パンの製造工程における臭素酸残存率の変化

\* ポストカラム HPLC 法（検出限界 3 ppb）を用いて臭素酸残存量を測定

かとなった。よって、焼成型に蓋をして焼成する角型食パン類には臭素酸が残存せず、山型食パンに臭素酸が残存することが明らかとなった。これは、焼成中に上部クラスト部分が乾燥する、或いは、小麦タンパク質の急激な熱変性によって、臭素酸との反応性が低くなることが原因であることが推測されたが、これらに関する詳細については明らかにされておらず、さらなる研究が必要であると考えられた。

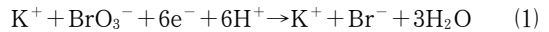
4. 臭素酸カリウムを添加した山型食パン中の臭素酸残存量の低減

(1) 硫酸第一鉄及び AsA の添加濃度の設定

臭素酸カリウムの食パン類への添加濃度は、経験的に小麦粉 1kg に対して 13mg (対粉 13ppm) 程度が適当とされている。本研究の目的は残存臭素酸量を少しでも低くすることにあることから、臭素酸カリウムの添加量を製パン性改良効果が得られる最小限の量とすることとし、その添

加量を対粉 13 ppm 添加の 9 割である対粉 11.7 ppm とした。

臭素酸カリウムの分解は、式(1)によって進行する。



これより、臭素酸カリウムの分解を促進するためには、電子供与体が有効であることが明らかである。この電子供与体として硫酸第一鉄<sup>16)17)</sup>及び AsA<sup>10)18)</sup>が臭素酸カリウムの分解促進効果を示すことが知られている。しかし、硫酸第一鉄は多量に添加すると製品の味を損ない、AsA は多量に用いると製パン性において臭素酸カリウムを用いた効果が得られないことが経験上知られている。そこで、硫酸第一鉄と AsA の最適添加量を検討した。また、式(1)からは、添加した臭素酸カリウムが解離して、臭素酸イオンになることから臭素酸イオンの分解が始まることが明らかである。そこで、臭素酸カリウムを予め水に溶解して臭素酸イオンとしてから添加する方法についても検討した。表 5

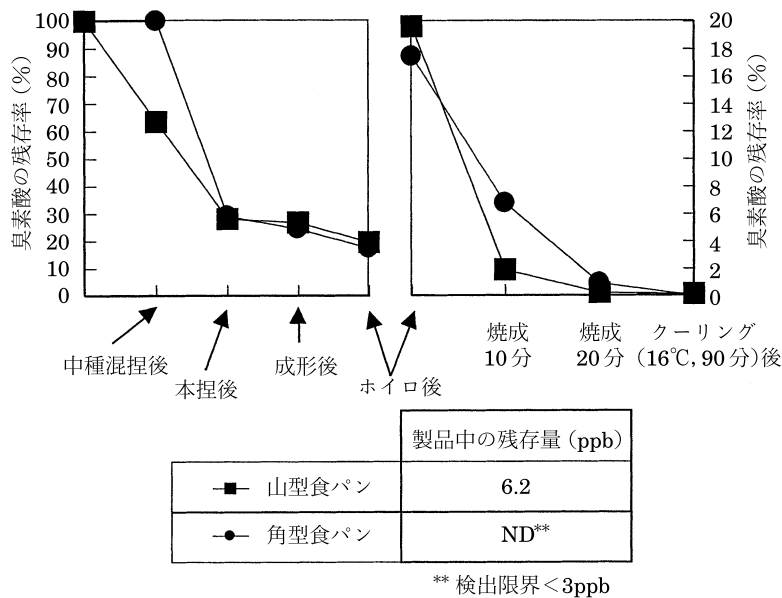


図 3 製造工程における角型食パンと山型食パンの臭素酸残存率の変化

\* 臭素酸カリウム, 硫酸第一鉄, 及び AsA 混合添加

\*\* ポストカラム HPLC 法 (検出限界 3 ppb) を用いて臭素酸残存量を測定

表 4 角型食パン及び山型食パン中の残存臭素酸の分布

製品名	部位	全量に対する重量比 (%)	残存臭素酸量 (ppb)
山型食パン*	クラム	64	N D <sup>a</sup>
	上部クラスト	14	14.8
	側底部クラスト	22	N D <sup>a</sup>
	全量	—	2.1
角型食パン*	クラム	40	N D <sup>a</sup>
	クラスト	60	N D <sup>a</sup>
	全量	—	N D <sup>a</sup>

\* 臭素酸カリウム 11.7 ppm (水溶液), 硫酸第一鉄 15 ppm, AsA 20.9 ppm 添加

<sup>a</sup> 検出限界 < 0.5 ppb

表 5 山型食パンにおける硫酸第一鉄及び L-アスコルビン酸の添加濃度と臭素酸残存量

臭素酸カリウムの添加方法	添加濃度 (対粉 ppm)			残存臭素酸量 (ppb)
	臭素酸カリウム	硫酸第一鉄	L-アスコルビン酸	
粉末添加	11.7	0	0	21.0
	11.7	15	0	11.5
	11.7	30	0	10.5
	11.7	45	0	5.5
水溶液添加	11.7	15	20	6.2
	11.7	15	30	2.8
	11.7	15	40	1.5
	11.7	15	50	0.8
	11.7	0	0	12.7
	11.7	15	20	2.1
	11.7	15	30	N D <sup>a</sup>
	11.7	15	50	N D <sup>a</sup>

<sup>a</sup> 検出限界 < 0.5 ppb

に示したように、硫酸第一鉄の添加量が多くなるほど臭素酸の残存量が低下する傾向が認められた。しかし、硫酸第一鉄の添加量が対粉 30 ppm 以上になると製品の味が損なわれることが認められたため、硫酸第一鉄の添加量を 15 ppm とすることとした。次に、臭素酸カリウム及び硫酸第一鉄の添加濃度をそれぞれ対粉 11.7 ppm (粉末添加) 及び 15 ppm と一定とした場合、AsA の添加量が多い程残存量の低下が認められた。また、同様の条件下において臭素酸カリウムの粉末添加に比べて水溶液添加の方が臭素酸残存量が低いことが明らかとなった。特に、AsA 30 ppm の添加で残存臭素酸量が検出限界以下となり、十分な分解促進効果が認められた。しかし、AsA の添加量が 30 ppm になると、製パン性において臭素酸カリウムを用いた効果があまり認められなかった。よって、AsA の濃度は 20 ppm とし、硫酸第一鉄 (15 ppm) と併用することとし、さらに臭素酸の残存量の低減を検討することとした。

#### (2) 還元剤等の添加による臭素酸残存量の低減効果

(1) で示されたように、硫酸第一鉄と AsA の添加は残存臭素酸量の低減に効果を示したが、製パン性を維持できる範囲でのこれらの電子供与体の添加量、すなわち、硫酸第一鉄 (対粉 15 ppm) 及び AsA (対粉 20 ppm) の添加の場合には、臭素酸カリウムを粉末で添加する条件では、依然として 6.2 ppb の臭素酸がパンに残存することが認められた。そこで、この値をさらに低減することを目的に、硫酸第一鉄 (対粉 15 ppm) 及び AsA (対粉 20 ppm) と同時に、通常の製パンに使用されることのある他の還元剤であるシステイン (11.7 ppm) 或いはグルタチオン (30 ppm) を同時に添加することとした。尚、これらの添加濃度は臭素酸カリウムの添加濃度とほぼ等モルである。その結果、図 4 に示したように、システイン及びグルタチオンは臭素酸の残存量低減に効果を示したが、依然として 3 ppb 以上の臭

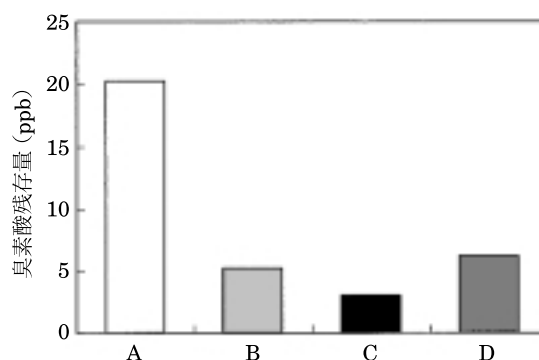


図 4 山型食パンにおける還元剤を添加した場合の臭素酸残存量

- A: 臭素酸カリウム単独添加,
  - B: 臭素酸カリウム, 硫酸第一鉄, AsA 及びシステイン混合添加,
  - C: 臭素酸カリウム, 硫酸第一鉄, AsA 及びグルタチオン混合添加
  - D: 臭素酸カリウム, 硫酸第一鉄, 及び AsA 混合添加
- \*ポストカラム HPLC 法 (検出限界 3 ppb) を用いて臭素酸残存量を測定

素酸が残存することが認められた (検出限界 3 ppb)。また、AsA の 30 ppm 以下を添加した場合と同様に、製パン性において臭素酸カリウムを用いた効果があまり認められなかった。

#### (3) 製造工程の条件の違いによる臭素酸残存量の低減効果

山型食パンの臭素酸残存量を低減することを目的に、焼成条件及び焼成型の蓋について検討した。表 6 に、山型食パンの焼成温度と焼成時間を変えた場合の臭素酸残存量の測定結果を示した。山型食パンの焼成温度を角型食パンと同じ 210°C にして、16 分から 33 分間焼成したところ、焼成時間が長くなるに従って臭素酸の残存量が低下する傾向が認められた。しかし、最長条件である 33 分間でも、依然として 2.8 ppb の臭素酸が残存していた。この焼成条件よ

表 6 山型食パンにおける製造工程の焼成条件の違いによる臭素酸残存量

焼成蓋の有無	焼成温度 (°C)	焼成時間 (分)	臭素酸残存量 (ppb)
無	210	16	56.2
無	210	22	9.7
無	210	26	7.4
無	210	33	2.8
無	170	30	14.0
有	170	30	N D <sup>a</sup>

<sup>a</sup>検出限界<0.5 ppb

りも長時間の焼成ではパンが焼き過ぎになることが明らかであり、焼成温度及び時間を調節することのみによって、山型食パン中の残存臭素酸量を検出限界である 0.5 ppb 以下に低減することは不可能であることが明らかになった。また、山型食パンを焼成する際に、焼成型に蓋をして 170°C で 30 分焼成し、臭素酸の残存量を測定した結果、表 6 に示したように、170°C で 30 分の焼成条件下においても、焼成型に蓋をすることによって、臭素酸の残存量が検出限界 (0.5 ppb) 以下になることが認められた。このように、焼成型に蓋をした場合には、焼成温度及び時間に関わらず、臭素酸の残存量が検出限界以下となることから、原料配合、焼成温度及び時間よりも、焼成の際に型に蓋をするという製造条件のほうが、臭素酸残存量の低減に寄与することが明らかとなった。

しかし、山型食パンの緒特性は型に蓋をせずに焼成することに起因していることから、臭素酸カリウムを使用した山型パンの臭素酸残存量を検出限界である 0.5 ppb 以下に低減するためには、本研究の結果では不十分であり、さらなる研究が必要である。

##### 5. 製造所の違いによる角型食パン中の臭素酸残存量の測定

本研究によって、臭素酸カリウムの添加量が適量 (13 ppm 以下) であれば、角型食パンには臭素酸が検出限界 (0.5 ppb) 以上残存しないことが実験室レベルの製パン試験によって確認されたが、実験室とは異なり、大型の製パン機械及び設備を用いて多量の生地を一度に調製する実際の製パンレベルでの同様な確認も必要であると考えた。そこで、実際の製造所 (6 箇所) において、臭素酸カリウムを添加した角型食パンを試験的に調製し、その時の臭素酸残存量を測定した結果を表 7 に示した。その結果、実際の製造所においても、角型食パンに臭素酸カリウムを対粉 12 ppm と AsA を対粉 5 ppm 添加した場合に、臭素酸残存量が検出限界 (0.5 ppb) 以下になることが明らかとなった。

以上のことから、角型食パンにおいては、実験室レベルの製パン試験 (小麦粉使用量 3 kg~4 kg) の結果と同様に、大型の製パン機械及び設備での製パン試験 (小麦粉使用量 150 kg~300 kg) においても、臭素酸カリウムを対粉 12 ppm と AsA を対粉 5 ppm 添加した製品中の残存臭素

表 7 各製造所における中種法角型食パン中の臭素酸残存量

製造所	残存臭素酸量 <sup>a</sup> (ppb)
A	N D, N D
B	N D, N D
C	N D, N D
D	N D, N D
E	N D, N D
F	N D, N D

\*臭素酸カリウム 12 ppm 及び AsA 5 ppm 添加

<sup>a</sup>測定は 2 回行い、N D は検出限界 (0.5 ppb) 以下である

酸量は検出限界 (0.5 ppb) 以下になることが明らかとなった。

## 要 約

(1) 臭素酸カリウムを添加した角型食パン及び山型食パンを調製し、それぞれパン中の臭素酸の残存量を、改良微量分析法 (検出限界 0.5 ppb) を用いて測定した。その結果、角型食パンからは添加濃度 13 及び 15 ppm において臭素酸は検出されなかった。一方、山型食パンからは各添加濃度 (9, 13 及び 30 ppm) においてその添加量に比例して 0.5 ppb 以上の臭素酸が検出された。

(2) 臭素酸の分解を促進する製パン工程を明らかにするため、山型食パンの製造工程中における臭素酸の残存量の変化を、ポストカラム HPLC 法 (検出限界 3 ppb) を用いて測定した。その結果、ホイロ後、すなわち焼成前までに、臭素酸の残存量を低減した条件下において臭素酸の残存量が検出限界以下になることが認められた。しかし、その条件下では臭素酸カリウムの製パン性に対する改良効果あまり認められなかった。

(3) 山型食パン中の残存臭素酸の分布を改良微量分析法 (検出限界 0.5 ppb) を用いて測定した結果、上部クラスト (型に接していないクラスト) に臭素酸が残存していることが明らかとなった。一方、焼成型に蓋をして焼成する角食の食パン類には臭素酸が残存せず、焼成蓋をせずに焼成する山型食パンに臭素酸が残存することが明らかとなった。

(4) 山型食パン中の臭素酸残存量を低減するため、各種

還元剤 (L-アスコルビン酸, 硫酸第一鉄, システイン及びグルタチオン) を臭素酸カリウムと同時に添加し, それぞれのパン中の臭素酸残存量をポストカラム HPLC 法 (検出限界 3ppb) を用いて測定した. その結果, いずれの還元剤も臭素酸残存量の低下に効果を示し, 特に, L-アスコルビン酸 (対粉 30 ppm 以上), 硫酸第一鉄 (対粉 15 ppm 以上) を同時に添加した場合に効果が高かった. しかし, これらの添加は, 臭素酸カリウムの製パン性改良効果にあまり寄与しなかった.

(5) 臭素酸カリウムを添加した山型食パン中の臭素酸残存量を低減するため, 焼成条件及び焼成型の蓋について検討し, 改良微量分析法 (検出限界 0.5 ppb) を用いて残存臭素酸量を測定した. その結果, 山型食パンの焼成温度を角型食パンと同じ 210°C にして, 16 分から 33 分間焼成したところ, 焼成時間が長くなるに従って臭素酸の残存量が低下する傾向が認められた. また, 山型食パンを焼成する際に, 焼成型に蓋をすることによって, 臭素酸の残存量が検出限界以下になることが認められた.

(6) 実際の製造所 (6 箇所) において臭素酸カリウムを対粉 12 ppm (粉末添加む) と L-アスコルビン酸を対粉 5 ppm 添加した角型食パンを試験的に調製し, 改良微量分析法 (検出限界 0.5 ppb) を用いて残存臭素酸量を測定したところ, パン中の臭素酸の残存量は検出限界以下であった.

## 文 献

- Bushuk, W. and Hlynka, I., The Bromate reaction in dough. V. Effect of flour components and some related compound. *Cereal Chem.*, **38**, 316-325 (1961).
- Tsen, C.C., Oxidation of sulfhydryl groups of flour by bromate under various conditions and during the breadmaking process. *Cereal Chem.*, **45**, 531-537 (1968).
- Tsen, C.C., Effects of oxidizing and reducing agents on changes of flour proteins during dough mixing. *Cereal Chem.*, **46**, 435-442 (1969).
- Wikstrom, K. and Eliasson, A.-C., Effects of enzymes and oxidizing agents on shear stress relaxation of wheat flour dough: Additions of protease, glucose oxidase, ascorbic acid, and potassium bromate. *Cereal Chem.*, **75**, 331-337 (1998).
- Fitchett, C.S. and Frazier P.J., Action of oxidants and other improvers. In "Chemistry and physics of baking. Materials, processes, and products," eds. Blanshard, J.M. V., Frazier, P.J. and Galliard, T., The Royal Society of Chemistry, pp. 179-198 (1986).
- Bloksma, A.H., The relation between the thiol and disulfide contents of dough and its rheological properties. *Cereal Chem.*, **49**, 104-118 (1972).
- Mair, G. and Grosch, W., Changes in glutathione content (reduced and oxidized form) and the effect of ascorbic acid and potassium bromate on glutathione oxidation during dough mixing. *J. Sci. Food Agric.*, **30**, 914-920 (1979).
- Oikawa, K., Saito, H., Sakuzume, S. and Fujii, M., Ion chromatographic determination of bromate in bread. *Bunseki Kagaku*, **31**, E251-255 (1982).
- Kurokawa, Y., Hayashi, Y., Maekawa, A., Takahashi, M. and Kokubo, T., Induction of renal cell tumors in F-344 rats by oral administration of potassium bromate, a food additives. *Gann*, **73**, 335-338 (1982).
- Himata, K., Kuwahara, T., Ando, S. and Maruoka, H., Determination of bromate in bread by capillary gas chromatography with mass detector (GC/MS). *Food Addit. Contam.*, **11**, 559-569 (1994).
- Himata, K., Noda, M., Ando, S. and Yamada, Y., Measurement of bromate in bread by high performance liquid chromatography with post-column flow reactor detection. *Food Addit. Contam.*, **14**, 809 (1997).
- Himata, K., Noda, M., Ando, S. and Yamada, Measurement of bromate in bread by liquid chromatography with post-column flow reactor detection. *Y. J. AOAC Int.*, **83**, 347 (2000).
- Akiyama, T., Yamanaka, M., Date, Y., Kubota, H., Hamano, Nagaoka, M., Kawasaki, Y., Yamazaki, T., Yomota, C. and Maitani, T., Specific determination of bromate in bread by ion chromatography with ICP-MS. *J. Food Hyg. Soc. Japan.*, **43**, 348-351 (2002).
- 川崎洋子, 久保田浩樹, 四方田千佳子, 米谷民雄, パン中の臭素酸塩の改良微量分析法, 食品衛生学雑誌, **43**, 221-224 (2002).
- Diachenko, G.W. and Warner, C.R., Potassium bromate in bakery products: Food technology, toxicological concerns, and analytical methodology. In "Bioactive compounds in foods", ACS symposium series 816, eds. Lee, T.-C. and Ho, C.-T. (American Chemical Society.), pp. 218-227 (2002).
- 山崎晶男, 山田雄司, 小山博敬, 日俣克一, 硫酸第一鉄を用いたパンの製造法, 特許 第 3131898 号 (2000.11.24).
- de Stefanis, V.A., Ranum, P.M. and Erickson, R.W., Analysis of potassium bromate in flour, dough and bread. *Cereal Chem.*, **65**, 257 (1988).
- Thewlis, B.H., The fate of potassium bromate when used as a breadmaking improver. *J. Sci. Food Agric.*, **28**, 85 (1997).

(平成 15 年 8 月 13 日受付, 平成 16 年 2 月 6 日受理)