

北海道内で製造されたパン中の  
臭素酸カリウム含有量調査

Contents of Potassium Bromate in Bread Produced  
in Hokkaido

堀 義宏 長南 隆夫 佐藤 正幸  
故 赤城 幾代 西沢 信\*

Yoshihiro Hori, Takao Chonan, Masayuki Sato,  
lateIkuyo Sekijo and Makoto Nishizawa

目 的

臭素酸カリウムは、小麦粉の品質改良剤および魚肉ねり製品の弾力増強剤として使用が認められていた。しかし、ラットに対して発ガン性<sup>1)</sup>を有することが明らかとなったため、昭和57年に使用基準が改められ、小麦粉にのみ使用が認められ、しかも最終食品のパン中では検出されてはならないこととされた。

現在、小麦粉に対する臭素酸カリウムの使用量は、臭素酸として0.03 g/kg以下とされたが、この基準値内での使用であれば小麦粉に添加された臭素酸カリウムは、熱加工してパンを製造する過程で失われる<sup>2)~4)</sup>。しかし、添加量が0.04 g/kgを超えると、パン中に臭素酸が残存すると報告されている<sup>2)</sup>。そこで我々は、北海道内で製造されているパンについて、臭素酸カリウムの使用実態を明らかにするため、パン中の臭素酸カリウム含有量について調査を行ったので、その結果を報告する。

方 法

1. 試料

試料は、北海道内43保健所管内のパン製造所より、主に食パンを対象として、昭和58年度325試料、昭和59年~61年度にかけて298試料を入手し、分析に供した。

2. 試薬

臭素酸カリウム標準溶液：臭素酸カリウム（和光純薬特級）130.5 mgを精秤し、水に溶かして100 mlとした（ $\text{BrO}_3^-$ として1,000 ppm含む）ものを用時、適宜希釈して用いた。

アルミナカラム：アルミナ（Woelm Pharma社製、N, AKt.1）を120°Cで一晩放置後、水分含量が6%になるように水を加えた。このアルミナ15 gを内径2 cm×長さ30 cmのカラム管にエタノールで湿式充てんしたものを用いた。

銀コーティング樹脂<sup>5)</sup>：陽イオン交換樹脂Dowex 50w-x2（米国ダウケミカル社製）約200 mlをカラム管に充てんし、水500 ml、10%塩酸150 ml、水500 ml、1 N水酸化ナトリウム溶液300 ml、水500 ml、10%塩酸200 ml、水500 mlで順次樹脂を洗浄した。さらに10%硝酸銀溶液450 mlを流した後、十分水洗し、用時まで遮光保存した。

Sephadex 懸濁液<sup>6)</sup>：DEAE-Sephadex A-25（Pharmacia Fine Chemicals社製）20 gに1%水酸化ナトリウム溶液200 mlを加え、一夜放置後、アルカリ性を示さなくなるまで水洗し、水を加えて300 mlとしたものを用いた。

$4 \times 10^{-3} \text{ M}$  スチレンモノマー溶液<sup>6)</sup>：スチレンモノマー（和光純薬特級）を用時1%水酸化ナトリウム溶液で洗浄し、ついで水で2回洗浄後、無水硫酸ナトリウムで脱水したもの42 mgをとり、エタノール5 mlに溶かし、水を加えて100 mlとした。

その他の試薬：有機溶媒は市販一級品を蒸留して用いた。その他の試薬は市販特級品を用いた。

3. 装置

イオンクロマトグラフ：(株)東洋曹達工業製 HLC-601 型（電気伝導度検出器付）

ガスクロマトグラフ：(株)島津製作所製 GC-5 A 型（ECD 検出器付）

4. 試料溶液の調製

試料溶液の調製は公定法<sup>7)</sup>にほぼ準じて行った。すなわ

\*北海道大学薬学部

ち、細切した試料 20~40 g をホモジナイズ用カップに秤取し、水 100 ml を加えて 5 分間ホモジナイズ後、3,000 rpm で 10 分間遠心分離し、上清をグラスウールを用いてろ過した。残留物に水 50 ml を加えて 10 分間超音波処理した後、同様に遠心分離し、上清をろ過した。全ろ液を合わせ水を加えて 200 ml とし、試料溶液とした。

## 5. 試験溶液の調製

### 5.1 イオンクロマトグラフィー (IC) 用試験溶液の調製

試料溶液のクリーンアップ法として永山ら<sup>8)</sup>のアルミナカラムクロマトグラフィーによる方法を用いた。すなわち、試料溶液 20 ml にエタノール 80 ml を加え、ときどき振り混ぜながら 20 分間放置し、生じた沈殿物を 3,000 rpm で 10 分間遠心分離して除き、得られた上清をアルミナカラムに負荷した。メタノール 150 ml、60%エタノール 40 ml、20%エタノール 80 ml で順次洗浄した後、水 80 ml で臭素酸イオンを溶出した。溶出液を減圧下で濃縮し、水で 5 ml にメスアップ後、銀コーティング樹脂 1 ml を加え、ときどき振り混ぜながら 30 分間放置後、3,000 rpm で 10 分間遠心分離した。得られた上清を試験溶液とし、この約 1 ml を先端にミリポアフィルター (HA, 0.45  $\mu$ m) を装着した注射器にとり、イオンクロマトグラフに注入した。

### 5.2 ガスクロマトグラフィー (ECD-GC) 用試験溶液の調製

ECD-GC 用試験溶液の調製は、小山田ら<sup>9)</sup>の方法にほぼ準じて行った。すなわち、試料溶液 10 ml に n-ブタノール・エタノール (2 : 1) 混液 20 ml を加え、ときどき振り混ぜながら 10 分間放置し、生じた沈殿物を 3,000 rpm で 10 分間遠心分離した。得られた上清に Sephadex 懸濁液 (以下イオン交換体という) 10 ml および酢酸 1 ml を加えて 5 分間振とうした後、3,000 rpm で 3 分間遠心分離した。上清を捨て、イオン交換体をエタノールで内径 1 cm、長さ 30 cm のカラム管に充てんし、エタノール、5%酢酸および水各 40 ml で洗浄後、25%塩化カリウム溶液 50 ml で臭素酸イオンを溶出した。溶出液に  $4 \times 10^{-3}$  M スチレンモノマー溶液 2 ml、0.01 M 臭化カリウム溶液 1 ml および硫酸 1 ml を加えて直ちに 2~3 秒間振とう後、n-ヘキサン 2 ml を加えて 5 分間振とう後、n-ヘキサン層に無水硫酸ナトリウムを加えて脱水し、ECD-GC 用試験溶液とした (臭素酸イオンは臭化カリウムおよびスチレンモノマー共存下、硫酸酸性で ECD-GC により測定可能なスチレンプロム誘導体を生成する)。

## 6. 測定条件

IC および ECD-GC の測定条件を下記に示す。

IC

カラム：TSK gel IC-Anion-SW

(4.6 mm i.d.  $\times$  50 mm)

溶離液：1 mM 酒石酸 (pH 3.2)

流量：1.2 ml/min

温度：カラム 30°C

検出器 30°C

感度：2.5  $\mu$ SFS

注入量：約 1 ml

ECD-GC

カラム：5% SP-1,000 (4 mm i.d.  $\times$  1 m)

Chromosorb W AW DMCS 60~80 mesh

温度：カラム 120°C

注入口 150°C

検出器 300°C

N<sub>2</sub>ガス：1.6 kg/cm<sup>2</sup>

注入量：2  $\mu$ l

## 結果および考察

北海道内 43 保健所管内で製造されているパンを対象にして、昭和 58 年度および昭和 59 年~昭和 61 年度の 2 回、臭素酸カリウム含有量の調査を行い、その結果を表 1 に示した。

1 回目の調査では、325 試料中 1 試料より臭素酸カリウムが検出され、その含有量は臭素酸として 0.8 ppm であった。また、2 回目は、298 試料中 1 試料より臭素酸として 1.86 ppm 検出された。なお、1 回目の試料については IC で定量を行ったが、2 回目の試料については ECD-GC で定量し、IC で同定を行った。定量限界は、臭素酸として IC 法は 0.5 ppm、ECD-GC 法は 0.1 ppm である。

2 回目の調査で臭素酸カリウムが検出された試料のイオンクロマトグラムを図 1 に、また、ガスクロマトグラムを図 2 に示した。

Oikawa ら<sup>2)</sup>は、臭素酸カリウムを小麦粉に添加し、通常工程に準じて食パンを製造し、パン中の臭素酸の残存量調査を行っている。その結果は、添加量が 100 ppm のときの残存量は 3.5%、60 ppm では 0.8% 以下となり、40 ppm 以下の添加食パンでは臭素酸は検出されていない。これらの結果から推察すると、今回の調査で臭素酸カリウムが検出された 2 試料については、使用基準を超えて小麦粉に添加されていたと思われる。これらの製造業者に対しては、保健所を通じて行政指導が行われたが、その後これら製造所で作られたパンについて再試験を行ったところ、臭素酸カリウムは検出されなかった。今後、臭素酸カリウムが検出されることがないように臭素酸カリウムを使用する場合には計量して使用基準を厳守すべきである。

今回、臭素酸カリウムの含有量調査を行うにあたり、臭

表1 パン中臭素酸カリウム含有量

保健所名	製造業者数		臭素酸カリウム 使用業者数		試料数		臭素酸カリウム 使用試料数		臭素酸カリウム 検出数	
	1回目	2回目	1回目	2回目	1回目	2回目	1回目	2回目	1回目	2回目
江木渡	2	2	0	0	4	4	0	0	0	0
古内島	3	4	0	0	4	5	0	0	0	0
森	1	2	0	0	2	2	0	0	0	0
八今俱	1	1	1	1	2	2	2	2	0	0
知	5	5	0	0	10	10	0	0	0	0
江千当	2	2	0	0	2	2	0	0	0	0
岩余室	4	3	0	0	7	5	0	0	0	0
余室	3	3	0	0	8	6	0	0	0	0
室蘭	8	8	0	0	20	16	0	0	0	0
小	4	3	1	1	4	3	1	1	0	0
蒲静夕	2	3	0	0	4	5	0	0	0	0
由岩美	2	2	0	1	4	4	0	1	0	0
滝川	16	18	1	5	34	18	2	5	0	1
見	1	6	0	0	2	6	0	0	0	0
川別	1	5	0	0	2	5	0	0	0	0
砂深	1	3	0	1	2	5	0	1	0	0
旭川	3	3	0	0	5	3	0	0	0	0
名士	3	2	0	0	6	4	0	0	0	0
士	4	2	0	0	8	3	0	0	0	0
稚天	2	2	1	0	3	3	1	0	0	0
留遠	3	4	2	0	6	5	4	0	0	0
紋北	2	2	1	1	4	3	2	2	0	0
見	2	2	0	1	4	4	0	1	0	0
美網	2	2	0	0	4	4	0	0	0	0
富帯	13	14	0	0	26	28	0	0	0	0
良	8	10	3	8	8	10	3	8	0	0
帯	7	11	3	3	7	13	3	3	0	0
広	5	4	1	1	10	4	2	1	0	0
尾	1	2	1	1	2	4	2	2	0	0
得	5	4	0	1	10	4	0	1	0	0
本	8	8	2	0	15	8	4	0	0	0
鉤	7	9	4	3	7	9	4	3	0	0
根	7	10	0	1	16	14	0	2	0	0
中	2	5	0	2	5	5	0	3	0	0
標	9	9	2	2	13	14	4	3	1	0
津	8	6	2	0	16	7	4	0	0	0
	5	10	2	2	11	20	3	3	0	0
	1	1	1	1	2	2	2	2	0	0
	1	1	0	0	2	2	0	0	0	0
	2	2	0	0	4	4	0	0	0	0
	5	7	1	2	10	14	2	3	0	0
	3	2	1	1	5	4	1	2	0	0
	4	4	0	0	5	5	0	0	0	0
計	178	208	30	39	325	298	46	49	1	1

素酸カリウムの使用実態を把握するため試料の入手の際、パン製造業者に臭素酸カリウムの使用の有無についての聞きとり調査を行った。その結果、1回目の調査では、178業者中30業者が臭素酸カリウムを使用していた。また、2回目の調査では、208業者中39業者が使用しており、パン製造業者に対する臭素酸カリウム使用業者の割合は、それぞれ16.9%、18.8%であった。ただ、1回目と2回目に調査

した製造所のうち、同一製造所が144ヶ所含まれているので、重複しない業者数で見ると、1回目と2回目合わせた臭素酸カリウム使用業者は242業者中53業者(21.9%)であった。

今回調査した242ヶ所のパン製造所は、札幌市、小樽市および函館市の政令市を除くと道内のパン製造所の大部分を占めている。そこで保健所管内別に臭素酸カリウムの使

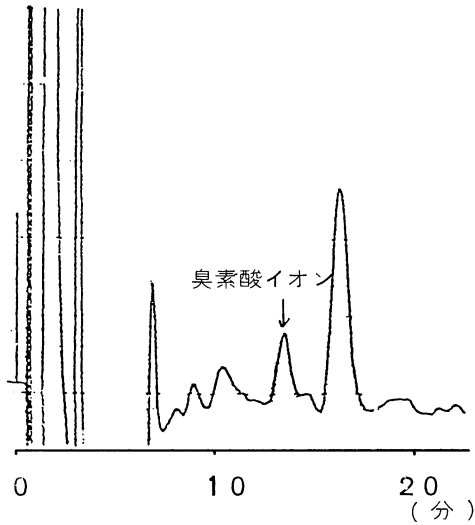


図1 パン抽出物のイオンクロマトグラム

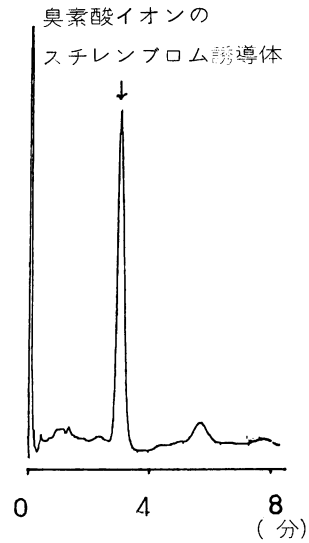


図2 パン抽出物のガスクロマトグラム

用状況を見たところ、臭素酸カリウムが使用されている製造所は、道北および道東の保健所管内に比較的多く見られた。特に名寄保健所管内では10製造所のうち8製造所で臭素酸カリウムが使用されていた。一方、臭素酸カリウムが使用されていなかった地域は、19保健所管内あり、道南の地域に多かった。このように臭素酸カリウムが使用されているパン製造所は、特定の地域に集中している傾向が見られた。

## 要 約

1. 北海道内43保健所管内で製造されているパンを対象として、昭和58年度(325試料)および昭和59年~昭和61年度(298試料)の2回、臭素酸カリウムの含有量調査を行った結果、1回目と2回目の試料より1試料ずつ、臭素酸としてそれぞれ0.8 ppm, 1.86 ppm 検出された。

2. パン製造業者に対し、臭素酸カリウムの使用の有無について聞きとり調査を行ったところ、242業者中53業者が使用していた。また、臭素酸カリウムを使用している製造業者の所在地にはかたよりが認められ、特定の地域に集中していた。

本調査にあたり、試料の入手ならびに聞きとり調査に御協力いただいた北海道衛生部食品衛生課および道内各保健所の関係各位に厚く感謝の意を表します。

## 文 献

- 1) Y. Kurokawa 他: *Gann.* 73, 335 (1982)
- 2) K. Oikawa 他: *Chemosphere*, 11, 953 (1982)
- 3) 永山敏廣他: *食衛誌*, 23 (6), 451 (1982)
- 4) 日高利夫他: *食衛誌*, 24 (4), 383 (1983)
- 5) 及川紀久雄他: *化学の領域*, 35 (5), 54 (1981)
- 6) 小山田則孝他: *食衛誌*, 24 (6), 563 (1983)
- 7) 厚生省環境衛生局食品化学課: 食品中の食品添加物分析法指針 その3 p.10 昭和57年5月
- 8) 永山敏廣他: *食衛誌*: 23 (3), 253 (1982)