

パン製造工程中の臭素含量の消長について

毛利孝明・西岡千鶴・黒田弘之
土居 満*・菊地 茂*・細川 仁*

I 結 言

臭素酸カリウムは小麦粉に品質改良剤として使用されかつ又パン製造時においても熟成系改良剤として添加されている。最近この臭素酸カリウムに変異原性テスト¹⁾が陽性の知見が得られ、特に学童が摂取する給食用パンへの添加に、学校給食関係者等に深い関心を集めている。今回我々は、パン製造工程における臭素含量の実態および推移を詳細に検討し若干の知見を得たので報告する。

II 実験方法

1 試 料

Kパン工場で中種法で製造した食パンおよびコッペパンを用いた。

小麦粉および食塩は5社のパン工場より分与したものをを用いた。

2 試 薬

アセトニトリル、デイイソプロピルエーテル、硫酸、臭化カリウム：試薬特級品

エチレンオキシド²⁾：70mlのエチレンクロロヒドリン溶液（80%）を還流冷却器付ガス発生装置に入れ、水浴上で70~80°に加温後10%水酸化ナトリウム溶液400mlを滴下しマグネチックスターラーで攪拌する。発生したエチレンオキシドガスを少量のちっ素ガスで追い出し、このガスを0.2mlのデイイソプロピルエーテルを入れた捕集管に取る。液状のエチレンオキシドは使用まで冷凍庫に入れ保存し使用の都度4%エチレンオキシドーデイイソプロピル溶液に調整し使用した。

3 装 置

ガスクロマトグラフ：(株)島津製作所製 GC-4CM型
(⁶³Ni)

4 実験操作²⁽³⁾

1) 試験溶液の調整

細粉した試料10gをアセトニトリル40ml、0.6N硫酸10mlおよび4%エチレンオキシドーデイイソプロピルエーテル溶液10mlを加え一昼夜放置後、上澄液を取り試験溶液とする。この溶液10mlに硫酸アンモニウム2gを加えて脱水後更に硫酸ナトリウム1g、n-ヘプタン2mlを加

えて振とう後アセトニトリル層をガスクロマトグラフを行う。

2) ガスクロマトグラフィー

1)で得られた試験溶液を下記の条件下でガスクロマトを行い絶対検量線法で臭素含量を求める。標準には1,000ppmの臭素溶液を5ppm, 10ppm, 15ppmに希釈後1)と同様の操作を行い検量線を作成する。

- (1) カラム：10%SP-1200+1% H_3PO_4 /クロモソルブ W 2mガラスカラム
- (2) カラム温度：100°
- (3) キャリヤガス：40ml/min 窒素ガス
- (4) チャートスピード：5mm/min

III 実験結果および考察

一般にはパンに添加された臭素酸塩は $KBrO_3 \rightarrow KBr + 3(O)$ のように分解して残存しないと考えられている。最近及川ら⁴⁾の研究においてもパンに添加された臭素酸塩は40ppm以下では臭素酸は検出しないと報告している。そこでわれわれは臭素酸塩を通常の使用状態で添加した食パンを図1に示した方法で作成し臭素の消長について検討した。又臭素の分析法にはいろいろな方法があるが微量分析が必要なため実験方法の項で述べたHeuserら²⁽³⁾の方法を用いて行った。

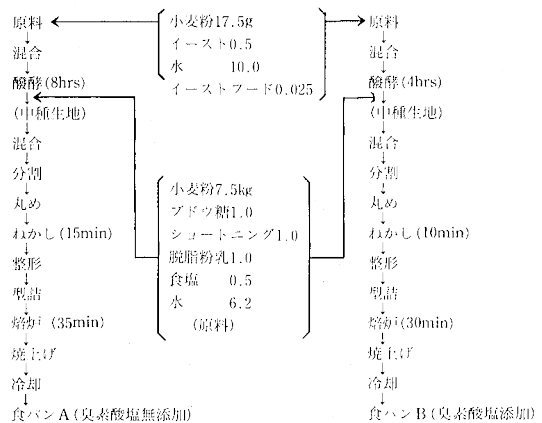


図1 食パンの製造工程

* 香川県業務食品課

1) 小麦粉の臭素含量

パンの主原料である小麦粉について臭素を測定した結果を表1に示した。小麦粉の臭素含量は6.4~22.4ppm(平均12.14ppm)であった。次に生産地の明らかな小麦および大麦3件を粉砕し臭素を測定したところ表1に示した通り、いずれも0.1ppm以下であった。このことは、天然小麦粉には臭素は含まれていないが、小麦粉の製造過程で麩質改良もしくは殺虫処理(メチルプロマイド等)のため使用された化学薬品が小麦粉に移行したものと推定された。

表1 小麦粉の臭素含量

No.	検体名	製造所	食パン	臭素濃度(ppm)
1	小麦粉	N製粉㈱	食パン	19.4
2	"	"	"	9.7
3	"	"	"	10.1
4	"	"	"	11.2
5	"	"	"	8.3
6	"	"	"	10.6
7	"	P製粉㈱	菓子パン	22.4
8	"	"	食パン、菓子パン	11.2
9	"	S製粉㈱	"	6.4
10	小麦(77年産)			0.1<
11	"			0.1<
12	大麦(77年産)			0.1<

2) 食塩中の臭素含量

パンの臭素の消長実験で重要な役割は海水を原料とする食塩中の臭素含量であると考えられる。そこで市販食塩中の臭素を測定した結果を表2に示した。市販食塩中の臭素含量は383~466ppm(平均422ppm)であり、食塩の使用量から考え食パン中の臭素含量に重要な役割をすることがうかがえた。

表2 食塩中の臭素含量

No.	臭素濃度(ppm)
1	466
2	390
3	450
4	383

3) 食パン中の臭素の消長

次に図1に示した工程によりイーストフード(臭素カリウム1.5%含有)無添加の食パンAと添加の食パンBを作成し臭素含量の消長について検討した結果を表3に示した。

イーストフードに含まれている酸化剤⁹⁾(臭素酸カリウム)は直接グルテンのSH基に作用してS-S結合を構成し、立体的な網目構造を強固にすると推定されている。これらの結果パンの体積の著しい向上とすだち、触感、色付きのすぐれたパンが得られるためしばしばイーストフードが用いられる。図1に示した食パンの原材料の混合割合より中種生地中の臭素含量を計算すると、食パンA(臭素酸塩無添加)は339.85mg/28kg=12.1ppm、食パンB(臭素酸塩添加)は517.85mg/28kg=18.5ppmと測定値の11.2ppm、17.0ppmとよく一致した。

本捏生地Aは339.85+473.3=813.15mg/45.2kg=18.0ppm(実測値18.6ppm)、本捏生地Bは517.85+473.3=991.5mg/45.2kg=21.9ppm(実測値20.7ppm)と同様によく一致した。できた製品の食パンでは、食パンAは18.1ppm(実測値19.2ppm)、食パンBは22.2ppm(実測値23.4ppm)と理論値と実測値がよく一致した。これらの結果より臭素酸塩のほとんどがすみやかに臭素イオンに変化していることを実証したことになり及川ら⁴⁾の結果と同じであっ

表3 食パンの製造工程別臭素含量

検体名		臭素濃度ppm(理論値)		備考
		(A) イーストフード無添加	(B) イーストフード添加	
原材料	強力小麦粉	19.4	19.4	水分 14.0%
	イースト	0.7	0.7	水分 69.8%
	イーストフード	-	131	Br ₀₃ 体Br6,989ppm
中種生地	(醱酵前)	11.2(12.1)	17.0(18.5)	水分 47.8%
	(醱酵後)	10.6	19.6	
本捏原料	ブドウ糖	ND	ND	水分 8.6%
	ショートニング	ND	ND	
	脱脂粉乳	94.8	94.8	水分 4.6%
	食塩(並塩)	466	466	水分 0.6%
デバイダーオイル	ND	ND		
本捏生地	(混合直後)	18.6(18.0)	20.7(21.9)	(A)水分47.0% (B)48.5%
製品	食パン	19.2(18.1)	23.4(22.2)	(A)水分44.4% (B)44.0%
	コッペパン	20.4(18.8)	24.6(23.0)	(A)水分42.1% (B)42.0%

- (註) 1) 数値はすべてWett baseである
 2) NDは検出せず(1ppm以下)
 3) ()内の数値は計算上の理論値である

た。

又コッペパンについては含水率の関係より食パンより少し高い臭素含量であるが食パンと同様に実測値と理論値がよく似た結果を得た。

表3より原料である小麦粉中の臭素量は485mg (48.3%)、食塩中の臭素量は233mg (23.5%)となり食パン中の臭素含量の71.8%に相当する。又臭素酸カリウム含有のイーストフードは180.25mgの臭素量で、食パン中の8.2%にすぎなかった。これらのことより食パン中の臭素濃度は原料由来に起因することが大きく、食パン中の臭素濃度からだけでは臭素酸カリウムの添加の有無は判定できない。又及川ら⁴⁾の実験では臭素酸カリウムは食パンへ40ppm以下の添加では完全に臭素イオンに変化すると述べているが、本実験でも臭素酸カリウムの通常の使用量では完全に臭素イオンに変化しているものと間接的に実証された。

IV 結 論

1) 食パンの原料である小麦粉には臭素含量が6.4~22.4ppm (平均12.1ppm)、食塩は383~490ppm (平均422ppm)であり食パンに含まれる臭素量の71.8%に相当した。

2) 未加工の小麦粉に含まれる臭素含量は0.1ppm以下であるので、小麦粉中の臭素は殺虫処理もしくは麩質改良剤による臭素化合物の影響に起因していると推定された。

3) 食パン製造工程中の臭素含量を測定し理論値と比較したところ、臭素酸塩無添加食パン19.2ppm (理論値18.1ppm)、臭素酸塩添加食パン23.4ppm (理論値22.2ppm)とよく一致した結果が得られた。これらのことより食パンに添加された臭素酸塩はすみやかにほとんど完全に臭素イオンに分解するものと間接的に推定された。

4) 食パンに通常イーストフードとして加える酸化剤 (臭素酸カリウム) は、食パンに含まれる臭素含量のわずかに8.2%に相当するのみであるので、食パン中の臭素含量を測定し臭素酸カリウムの添加の有無は判定できない。

文 献

1) 石館 基, 吉川邦衛; 生活関連物質に関する変異原生試験の現状とその評価, 国立衛生試験所報告, 98, 8~9, (1980)

2) 渡辺 功, 樫本 隆; 食品および生体試料中のハロゲン化合物に関する研究—ブロム化合物について—, 大阪府立公衛研究所, 10, 151~157, (1978)

3) Heuser, S. G. and Scudamore, K. A.; Selective determination of ionised bromide and Organic bromides in foodstuffs by gas-liquid chromatography with syecidil reference to fumigant residues, *Pestic. Sci.* 1, 244~249, (1970)

4) 及川紀久雄, 齊藤浩子; 食品添加物使用基準再点検試験, 食品中の臭素量調査報告書, 1~26, (1981)

5) 桜井芳人, 齊藤道雄, 東 秀雄; 総合食料工業, 58~59, 恒星社厚生閣版 (1977)