

資料 4 - 1

臭素酸カリウムについて

1. 経緯

- ①昭和 28(1953) 年、我が国において食品添加物として指定
使用基準：魚肉ねり製品 270ppm 以下、小麦粉 50ppm 以下
- ②昭和 57(1982) 年、我が国において実施されたラットの発がん性試験で、
臭素酸カリウムに発がん性が認められたことから、食品衛生調査会での審
議を経て使用基準を改正（パン以外への使用を禁止。小麦粉 30ppm 以下、
かつ最終食品に残存しない）
- ③平成元(1989)年、FAO/WHO 合同食品添加物専門家会議（JECFA）は、臭
素酸カリウムの ADI は設定できず、最終製品に残存すべきでない（小麦
粉への使用量は 60ppm 以下）と評価
- ④平成 2(1990)年、イギリスにおいて、臭素酸カリウムが最終食品に残留し
ないという確証が得られないという理由から、使用禁止措置
- ⑤平成 4(1992)年、JECFA は、パンへの使用を含め臭素酸カリウム的小麦粉
処理剤としての使用は適切でないと評価（平成 7(1995)年においてもこの
結果を再確認）
- ⑥平成 9(1997)年、我が国において、パン中の臭素酸カリウム分析法を科学
技術の進歩に対応して新たに通知

2. 我が国における状況

- (1) 用途：製造用剤（小麦粉改良剤）
- (2) 使用基準：臭素酸カリウムは、パン（小麦粉を原料として使用するも
のに限る。）以外の食品に使用してはならない。臭素酸カリウムの
使用量は、臭素酸として、小麦粉 1kg につき 0.030g 以下でなければ
ならない。また、使用した臭素酸カリウムについては、最終食品の
完成前に臭素酸カリウムを分解又は除去しなければならない。

3. 欧米の状況

- (1) 米国：使用可能
米国では、臭素酸カリウムは昭和 33（1958）年の連邦食品医薬品化

粧品法改正による食品添加物改正法制定以前から、パン生地調製剤及び小麦粉改良剤として使用が認められている既認可物質であり、使用時 50ppm 以下との許容量が設定されている。

FDA は、パン中臭素酸残存量の安全レベルを 20ppb 以下と評価しており、この値を超えないよう残留臭素酸のモニタリングが行われている。また、残留臭素酸の確認のため、パン中残留臭素酸の高感度分析法の開発を進めている。

(2) EU：使用禁止

英国では、平成元（1989）年に市販パンの調査を実施した結果、臭素酸の残留が確認されたこと等から、最終食品に残留しないという確証が得られないとして、平成 2（1990）年 4 月に臭素酸カリウムの小麦粉改良剤としての使用を禁止している。

EUにおいても、臭素酸カリウムの食品添加物としての使用は認められていない。

4. JECFA における安全性評価の概略

(1) 1983 年評価（第 27 回会合）（資料 3-1, 3-2）

臭素酸カリウムは小麦粉改良剤として広く使用されており、第 7 回会合で検討されている。この物質は最近の研究において飲料水とともに摂取するときラットにおいて発がん性を示すことが明らかとなったことから、今回の委員会の協議事項とされた。小麦粉改良剤として使用された臭素酸は処理された小麦粉で調製した生成品を焼成する間に臭化物に還元されることが示されている。臭素酸カリウムは他の目的、すなわち、ビール製造における大麦処理にも使用されるが、この際も醸造過程で臭化物に還元されることが示されている。しかしながら、委員会は臭素酸カリウムをある種の魚加工製品に添加した場合には消費者が摂取する食品中にかなりの臭素酸が残留するという結果を入手している。委員会は第 7 回会合の評価を支持するとともに、臭素酸は消費される食品中に存在すべきではないという基本原則を示した。従って、臭素酸カリウムの使用は残留物がない場合に限り認められる。主な毒性学的問題は臭化物の MTDI に関連しているため、この MTDI について第 7 回会合時点よりも最新の研究を基に次回で議論されるべきである。

委員会は、臭素酸カリウム処理した小麦粉から調製したパン製品には臭素酸カリウムは残留しないという条件とともに、以前に設定した小麦粉処理剤としての臭素酸カリウムの許容量を暫定最大許容量として小麦粉

1kgにつき75mgに変更することを決定した。他の食品に対しては許容量は提示されなかった。臭素酸カリウム処理された食品中の残留臭素酸カリウムレベルを確立するためにはさらなる検討が必要である。

(2) 1989年評価(第33回会合)(資料3-3, 3-4)

今回の会合では、委員会は基本的原則として、臭素酸は使用した食品中に残存すべきではないという以前の勧告を支持し、臭素酸カリウムはこの原則に従う場合のみその使用を認めることを再確認した。委員会は発がん性に関する新規データ及び以前の研究よりもさらに高感度な手法で実施されたパン小麦粉中の臭素酸の残留に関する新規の研究を評価した。新規試験では臭素酸を小麦粉に対し62.5mg/kgのレベルまで使用した場合においては、最終製品であるパン中で臭素酸は検出されず、また主な分解産物は臭化物として同定された。75mg/kg以上の処理濃度では、パン中に残留臭素酸が検出された。以前に設定された臭化物のADIに基づき、委員会は小麦粉処理剤としての許容レベル範囲内で臭素酸を使用した場合に発生する臭化物に関しては毒性学的危害を発現しないとの見解を示した。しかしながら、75mg/kgの使用ではパン中に残留臭素酸を検出したことから、委員会は以前に設定したパン製造時の小麦粉処理に関する許容レベルを小麦粉1kgに対し臭素酸カリウムとして0-60mgに引き下げた。この結論を導くにあたり、委員会は以前に実施されたマウス及びラットによる長期投与試験では臭素酸処理した小麦粉から製造した製品では副作用は認められていないことに注目した。委員会はいくつかのその他の使用例で食品中に臭素酸が残存する可能性があることを認識しているが、臭素酸処理した他の食品に関する毒性学的データを所有していない。このため、培焼用小麦粉以外の食品に関しては許容レベルを設定できなかった。

(3) 1992年評価(第39回会合)(資料3-5, 3-6)

新しい毒性学的データが評価された。臭素酸カリウムに関する最近の慢性毒性・発がん性併合試験ではラットにおいて腎細胞腫瘍、腹膜中皮腫、甲状腺ろ胞細胞腫瘍が発現し、ハムスターにおいては腎細胞腫瘍の発現率のわずかな増加が認められた。これらの実験結果及びin vivo、in vitroでの変異原性試験結果に基づき、臭素酸カリウムは遺伝毒性発がん性物質であると結論された。新しい高感度の検出方法(注:検出方法は示されていない)では、小麦粉処理剤としての許容レベル範囲内での使用であるにもかかわらず、パン中に臭素酸が検出された。

新しい安全性データ及び臭素酸の残留に関する新規データに基づき、

委員会は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結論した。以前に設定されたパン製造での小麦粉処理に関する許容レベルは削除された。ビール製造時の臭素酸カリウムの使用に関してはビール中の濃度に関するデータがないため評価することができなかった。

(4) 1995年評価(第44回会合)(資料3-7)

臭素酸カリウムは小麦粉処理剤として第7, 27, 33及び39回会合において評価されており、委員会は基本的原則として、臭素酸は使用した食品中に残存すべきではないという以前の勧告を支持した。この原則は臭素酸カリウムが例えばビール製造での大麦処理のように食品加工における他の用途で用いられる場合も適用される。第39回会合において、委員会は慢性毒性・発がん性併合試験及びin vivo、in vitroでの変異原性試験結果を基に、臭素酸カリウムは遺伝毒性発がん物質であると結論した。委員会はまた、これらの試験データ及びパン中の臭素酸カリウムの残留性に関するデータを基に、小麦粉処理剤として臭素酸カリウムを使用することは適切ではないと結論した。このため、以前に設定されたパン製造時に小麦粉処理剤として使用する場合の臭素酸の許容レベルを削除した。

今回の会合では、委員会はパン中の臭素酸を測定するために開発されたGC/MS及びICP-MSを用いた新しい、より高感度の分析法を入手した(注:英国が臭素酸カリウムを禁止した際に用いた分析法)。この方法では、臭素酸カリウム処理により製造したパン中に臭素酸の残存が検出された。新しい毒性データはなかった。臭素酸カリウムは遺伝毒性及び発がん性を有し、臭素酸カリウム処理した小麦粉から製造したパン中には残留物が存在する可能性があることから、委員会は第39回会合の結論を引き続き適用することとした。

5. パン中臭素酸カリウムの分析方法について

(1) 我が国における分析法(資料3-8, 3-9)

高速液体クロマトグラフ法による測定(現行法:平成9(1997)年制定、平成12(2000)年一部改正)

パン中の臭素酸カリウムは、臭素酸イオンを液体クロマトグラフィーにより分離後、ポストカラム法によりo-ジアニシジンと反応発色させ定量する。

検出限界:10ppb

(2) 米国における分析法

我が国とほぼ同様の測定法を採用している。

(3) 英国における分析法 (使用禁止措置がとられた際に用いられた分析法)

① GC-ECD 法 (gas chromatography-electron capture detector method)

検出限界：12ppb

② HPLC-ICP-MS 法 (high performance liquid chromatography-inductively coupled-mass spectrometry analysis)

検出限界：20ppb

上記測定法及び測定結果の概略 (資料3-10)

(Food Additives and Contaminants, vol.11, No.6, 633-639, 1994 より)

臭素酸の揮発性誘導体による GC 法の検出限界は 12ppb であった。再現性はあったが、臭素酸をパンにスパイクした場合の回収率は低く、ブラウンパンで平均 30%、ホワイトパンでは平均 42% であった。さらなる研究の結果、サンプル中の構成成分と調製に使用される試薬によって誘導化反応が抑制されることが示唆された。これらのことを考慮した結果、回収率は 80% になった。1989 年に小売りパンのサンプルの調査を実施した際にはこの GC 法が用いられている。臭素酸は分析された 6 検体の未包装パンすべてで検出された (中央値 35ppb、レンジ 17-317ppb)。一方、包装パンについては 22 検体中 7 検体で臭素酸が検出された (中央値 12ppb 未満、レンジ 12 未満-238ppb)。

これらの小売りパン中に臭素酸が残留していることを別途確認するために、2 つ目の分析法として ICP-MS 法が開発された。この方法における平均回収率は 71% であり、検出限界は 20ppb であった。臭素酸で処理した小麦粉を用いて調製したパン検体を分析することにより、GC 法と ICP-MS 法の比較を行った。2 分析法間の定量値はよく一致していた。ICP-MS 法の精度 (CV12%) は GC 法 (CV18%) よりも優っていた。

臭素酸カリウムに関する規制 (小麦粉改良剤としての禁止) は 1990 年 4 月 1 日に施行された。以前に臭素酸が検出されている製品に対する第 2 次調査を 1992 年に実施した。すべてのサンプル中の臭素酸含量は検出限界である 12ppb 以下であった。

(参考)

パンの製法と臭素酸カリウムの使用について

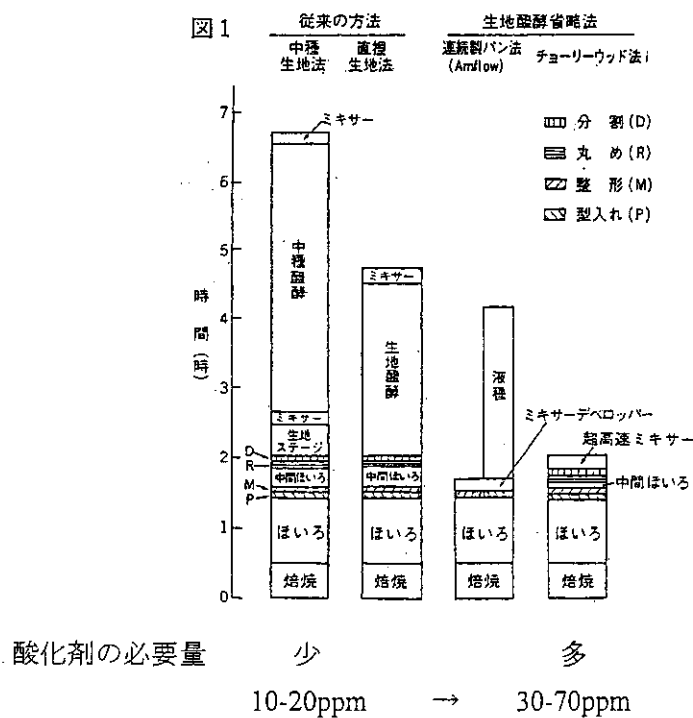
1. 製パンにおける酸化剤の役割

イーストを醗酵させて焼成するタイプのパンでは酸化剤を必要とする。酸化剤は、蛋白分解酵素の阻害、チオール基の酸化、チオール (S-H) - ジスルフィド (S-S) 置換、タンパク集合効果等の作用でグルテンの性質を向上させ、小麦粉の強度 (物理的) を増すことにより、パンの容積をふくらませ、食感を改良する。

酸化剤は、反応速度の違いにより速効型と遅効型に分けられる。速効型酸化剤としてはヨウ素酸、アスコルビン酸、アゾジカルボナミド等があり、これらは生地混捏時の早い段階から効果を発揮する。また、遅効型酸化剤としては臭素酸があり、臭素酸は二次醗酵工程から焼成工程の初期段階にかけて効果を発揮する。

遅効型の臭素酸カリウムの代替としては、アスコルビン酸等が用いられているが、この場合、酸化作用の発現を遅らせるため高融点の油脂によるコーティング処理や生地物性の改良等を施す必要がある。また、アスコルビン酸では臭素酸に比べ、製造工程にぶれが生じた場合の醗酵安定性に欠ける、アスコルビン酸は酸化剤、還元剤両方の作用を有することなどから、最適混捏状態や最適添加量の判断が難しい等の問題があるとされている。

2. 製パン法と酸化剤の関係



製パン法は、生地製法の違いによって従来法である中種生地法、生地醗酵を省略した連続製パン法、チャーリーウッド法等に分類される。現在、日本や米国では中種生地法が主流であり、一方、イギリスではチャーリーウッド法が主に用いられている。

酸化剤の必要量は製パン法により異なり、一般に、生地により大きな機械的圧力が加わる場合やより激しい生化学変化が生じる場合は、多くの酸化剤が必要となる。図1に製パン法と酸化剤の必要量の関係を示した。

3. 臭素酸カリウムの添加量以外に残留臭素酸を減少させる要因

- ・ 焼成時間（長いほど減少）
- ・ 焼成温度（高いほど減少）
- ・ アスコルビン酸の併用
- ・ 硫酸第一鉄の添加等