

パン中に含まれる臭素酸カリウムの高度分析法  
の開発及びパン中臭素酸の残留実態調査に関する  
平成 1 3 年度厚生科学研究報告書（抜粋）

## 厚生科学研究費補助金（生活安全総合事業）

## 分担研究報告書

## 個別食品中食品添加物の残留実態解明

分担研究者 四方田千佳子 国立医薬品食品衛生研究所食品添加物部第一室長

(研究要旨) 現在我が国において、臭素酸カリウムは小麦粉改良剤として、小麦粉を原料として使用するパンに限り、臭素酸として小麦粉中 0.030 g/kg (30 ppm) まで使用が認められている。しかし、発ガン性が指摘されたため、最終食品の完成前に分解又は除去しなければならないと条件づけられている。

パン中の臭素酸の残存量に関する調査は 1997 年に小規模に実施されたが、その後の実態は明らかではない。本研究では、我が国で市販されているパンを全国規模で収集し、臭素酸の高感度分析を行うことにより、パン中の臭素酸残留のより詳細な実態解明を試みた。

本研究に先立ち、まずパン中の臭素酸カリウムの分析方法の改良を行った。1997 年に厚生省生活衛生局食品化学課長により通知された方法では、臭素酸の定量限界は 10 ppb であったが、食品添加物としての安全性を考慮すると、より高感度の分析法が必要であると考えられた。試料溶液中の夾雑物の除去及び試験溶液の濃縮操作について検討を行い、高感度なポストカラム-HPLC による分析法を確立した。また、さらにより特異性が高く、最終的に臭素酸であることの確認が可能な方法として、ICP-MS による分析を試み、高感度分析、確認試験方法を確立した。

そこで、実際にこれらの高感度分析による市販パン中の臭素酸の残存量の実態調査を行い、我が国におけるパン中臭素酸の残存量を明らかにした。

## 協力研究者

宮崎奉之 東京都立衛生研究生活科学部

原田尚子 (財) 日本食品分析センター

多摩研究所薬事試験部

山田雄司 山崎製パン(株) 中央研究所

川崎洋子 国立医薬品食品衛生研究所

久保田浩樹 国立医薬品食品衛生研究所

秋山卓美 国立医薬品食品衛生研究所

阿部有希子 国立医薬品食品衛生研究所

## A. 研究目的

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。臭素酸カリウムは酸化剤として、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、小麦粉の物理的強度を増すことにより、パンの容積をふくらませ、食感を改善する。

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、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り、さらに、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とされている。また、アスコルビン酸は酸化剤、還元剤両方の作用を有するため、最適混捏状態や最適添加量の判断が難しい等の問題もある。

このように、臭素酸カリウムは有用なパンの製造用剤であるが、1982 年に我が国

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、パン以外への使用を禁止し、パン用小麦粉で 30 ppm 以下の使用に制限、かつ最終食品に残存しないという使用基準を設定した。

米国では、臭素酸カリウムは 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 50 ppm 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 20 ppb 以下と評価している。

一方、英国では、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、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。

その後、1997 年我が国において、厚生省の依頼により国立医薬品食品衛生研究所および兵庫県衛生研究所において、市販パン 67 検体中の臭素酸の測定が実施され、当時の HPLC、GC 法では定量限界が 10 ppb で、いずれの検体からも臭素酸は検出されなかった。

本報告では、臭素酸の分析方法が改良され高感度分析が可能になったこと、また前回の実態調査時点からはパン製造を取り巻く環境が大きく様変わりしていることから、改めて広範な市販パン中の残留臭素酸の実体解明を試みることにした。

パンの種類から見ると、製パン上で臭素酸の効果が明確に現れるのは、食パン類であるが、角型の食パンは加熱効率が高いことから分解が容易に進み、通常の製法では臭素酸が残存することは極めて稀で、一般的には、山型の食パンの方が、加熱が弱いために臭素酸が残存する可能性が高いと考えられる。また、製パンでの臭素酸の添加必要量は、食パン<菓子パン、中種生地製法<ストレート生地製法<冷凍生地製法、と言われている。「包装パン」が主体で、「ホールセール・ベーカリー（卸売りのパン屋）」と呼ばれる大手パンメーカーでは、パンの日持ちを良くし、硬化を遅延するため、中種製法が採用されている。一方、スーパー・駅構内等によく見受けられる焼き立てパンの店、所謂「オープン・フレッシュ・ベーカリー」は専らストレート生地製法を採用してきたが、最近は冷凍生地を用いた「ベイクオフ」システムに切り替わっている所が多くなっていると言われている。これらの冷凍生地の供給元は、国内大手メーカーの他、海外で生産され輸入されたものも最近では多く見受けられる。更に近年、国内・海外の原料価格差異が大きいため、小麦粉、砂糖等からなる小麦粉調整品の輸入量が激増しており、昨年はパン用小麦粉調整品としてアメリカ・カナダ・韓国から 4 万トン強が輸入されている。パン用小麦粉調整品は小麦粉以外の原料が 15% 以上含まれているため中種生地製法には適さず、殆どがストレート生地製法生地又は冷凍生地用に使用されていると考えられる。

このような背景から、前述した山型食パンに加えて、代表的な菓子パン製品（あん

パン、ロールパン)についても調査する必要があると考えられ、さらに、大手の「包装パン」だけでなく焼き立てパンの店の製品も検査する必要があると思われた。

## B.研究方法

### 1. 実態調査実施機関

市販パン中の残留臭素酸の実態調査のため、臭素酸の分析機関として日本食品分析センター、東京都立衛生研究所、山崎製パン㈱、国立医薬品食品衛生研究所の4機関とした。

まず、国立医薬品食品衛生研究所で改良した HPLC による高感度分析法により、各機関で一斉に同一の臭素酸含有パンを分析することにより、相互の分析精度の確認を行い、実際の実態調査を開始した。

### 2. 市販パン検体の収集方法

広く全国から市販パンの検体を集めるため、北海道、東京、名古屋、大阪、福岡の5地点を選び、各地の地方衛生研究所の協力を得て、大手、中小パンメーカー、小規模パン製造販売店等から、山型食パン、バターロール、あんパンから任意に2種類ずつを購入し、実態調査用検体とした。パン購入に際しての協力機関は北海道立衛生研究所、東京都立衛生研究所、愛知県衛生研究所、国立医薬品食品衛生研究所大阪支所、福岡市保健環境研究所であった。また、パン工業会加盟の大手製パンメーカーのものについては、確実に検体入手するために、厚生労働省食品保健部基準課でパンの銘柄を任意に指定して工業会を通じてパンを収集した。さらに、冷凍パン生地を使用しているパンやファーストフード店のハンバーガー、サンドイッチ、

ホットドッグ、コンビニエンスストアの出来立てパンなど特徴のあるパンを国立医薬品食品衛生研究所で購入し検体とした。入手したパンは、試験研究機関宛の冷蔵宅急便で集め、直ちに冷凍保存して分析に供することとした。各機関で検体中の臭素酸の分析を二回ずつ実施し、国立医薬品食品衛生研究所で試験結果を集計した。末尾に代表的なパンの写真例を添付した。

### 2. 臭素酸測定方法

収集したすべての市販パンにつき、通知法を改良した高感度 HPLC による分析を実施した。HPLC 分析により、疑わしいピークを検出した試料については、さらに ICP-MS による確認試験を行うこととした。

#### 2-1. HPLC による臭素酸の分析

##### (1) 試料液の調製

パンをフードプロセッサーにより粉碎し、その 5.0 g を正確に量り、水 50 mL を加えてマグネチックスターラーにより室温で 30 分間攪拌する。攪拌後、5℃で 10,000 xg、10 分間遠心沈殿する。上清をろ紙でろ過し、ろ液 10 mL を正確に量り採り、ディスポーザブルフィルター、銀カラム、逆相分配及び陰イオン交換混合型カートリッジをこの順番で直列に接続したものに全量負荷する。流下後、ディスポーザブルフィルターと銀カラムをはずし、逆相分配及び陰イオン交換混合型カートリッジに 20 v/v% 酢酸 1 mL、続いて水 2 mL を通過させる。0.5 %硝酸ナトリウム溶液 1 mL を負荷し、その流出液を試料液とする。

##### (2) 検量線用標準液の調製

臭素酸標準原液：臭素酸カリウム 130 mg を正確に量り、水を加えて 100 mL とする(この液 1 mL は臭素酸として 1000  $\mu$ g を含む)。

臭素酸標準液：臭素酸標準原液 1 mL を正確に量り、水を加えて正確に 100 mL とする(この液 1 mL は臭素酸として 10  $\mu$ g を含む)。さらに、この液 1 mL を正確に量り水を加えて正確に 100 mL とし、臭素酸標準液とする(この液 1 mL は臭素酸として 100 ng を含む)。

臭素酸標準液 1、2、5、10 mL 及び 20 mL をそれぞれ正確に量り、正確に 100 mL とし、検量線用標準液とする(これらの液 1 mL は、臭素酸 1、2、5、10 ng 及び 20 ng を含む)。

### (3)測定法

#### HPLC 測定条件

ポストカラム反応装置を備えた可視分光検出器付高速液体クロマトグラフを用い、次の条件によって測定する。

充てん剤：化学結合型オクタデシルシリル化シリカゲルカラム：内径 4.6 mm、長さ 25 cm

移動相：メタノール 100 ml に脱気した水 700 mL を加え、酢酸 2.0 g、10 % テトラ-n-ブチルアンモニウムヒドロキシド (TBAH) 45 g を加えて混和後、10 % TBAH で pH 5.0 に調整し、脱気した水で 1000 mL とする。移動相は調製後よく脱気をおこなう。

反応液：脱気した水 700 mL に硝酸 60 mL、臭化カリウム 10 g を加える。

これに o-ジアニシジン・二塩酸塩 500 mg をメタノール 200 mL で結晶が残らないように完全に溶解した液を加え、脱気し

た水で 1000 mL とする。反応液は調製後よく脱気をおこなう。

移動相の流速：0.9 mL/min

カラム温度：40℃

反応液の流速：0.3 mL/min

反応槽温度：60℃

測定波長：450 nm

注入量：100  $\mu$ L

### (4)定量

試料液 100  $\mu$ L を正確に量り、高速液体クロマトグラムに注入し、得られたピーク面積と検量線から試料液中の臭素酸濃度 (ng/mL) を求め、次式によって試料中の臭素酸含量 ( $\mu$ g/kg) を計算する。

$$\text{臭素酸含量}(\mu\text{g}/\text{kg}) = \frac{C \times 5}{W}$$

C: 試料液中の臭素酸濃度 (ng/mL)

W: 試料の採取料 (g)

定量限界は臭素酸として、2  $\mu$ g/kg とする。

### (4)分析実施4機関の使用 HPLC 装置

東京都立衛生研究所

ポンプ：JASCO PU-980

検出器：JASCO UV-970

カラムオープン：JASCO 865-CO

オートサンプラー：JASCO AS-1555-10

反応液ポンプ：島津 LC-6AD

反応槽用オープン：島津 CRB-6A

データ処理装置：島津 C-R5A クロマトパック

カラム：Agilent Zorbax SB-C18(4.6 mm I.d. x 250 mm)

日本分析センター

ポンプ：島津 LC-10AT

検出器：島津 SPD-10AV

カラムオープン：島津 CTO-10A

反応槽用オープン：島津 CRB-6A  
オートサンプラー：島津 SIL-10A  
システムコントローラー：島津 SCL-10A  
データ処理装置：島津 CR7A-plus  
カラム：TSKGEL ODS-80TS QA (4.6 mm I.d. x 250 mm)

山崎製パン (株)

ポンプ：Waters616  
オートサンプラー：Waters717plus  
反応槽用オープン：Waters CHM  
検出器：島津 SPD-10AV  
データ処理装置：Waters Millennium Chromatography Manager Software ver2.15  
カラム：Agilent Zorbax SB-C18(4.6 mm I.d. x 250 mm)

国立医薬品食品衛生研究所

HPLC システム (ポンプ, 検出器, オートサンプラー)：島津 LC-10Av シリーズ  
反応槽用オープン：日本分光 860-CO  
データ処理装置：島津 CLASS-VP クロマトグラフデータシステム  
カラム：TSKGEL ODS-80TS QA (4.6 mm I.d. x 250 mm)

2-2. IC/ICP-MS による臭素酸の測定

(1)IC (イオンクロマトグラフィー) 分離条件

装置：Agilent 1100 system  
カラム：GL-IC-A15G/GL-IC-A15  
(日立化成工業)

移動相：30 mM (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

流速：1.0 mL/min

注入量：500 μL

オープン温度：40℃

(2) ICP-MS (inductively-coupled plasma

mass spectrometry) 検出条件

装置：Agilent 7500 system

RF パワー：1500 W

サンプリング位置：8.0 mm

キャリアガス：1.10L/min

プラズマガス：15 L/min

補助ガス：1.0L/min

サンプル導入系：コンセントリックネプライザ (石英製)

インターフェース：Ni サンプリングコーン, Ni スキマコーン

検出マス：Br:  $m/z = 79$  (and 81)

積分時間：0.5 s

(3)試料溶液の調製

平成9年の通達法の HPLC による分析方法と同様の前処理操作により試料溶液を調製する。

C.研究結果

(1)高感度 HPLC 分析法による添加回収実験

臭素酸カリウム無添加のパンを用い臭素酸カリウムを、パン中 2, 5, 10 ppb 添加したときの添加回収率を Table 1 に示した。回収率は 69%から 71%の範囲にあり、変動係数は 5.8%であった。

また、市販の食パン、バターロールに 2 ppb 及び 5 ppb の臭素酸カリウムを添加し、回収率を検討したところいずれの場合も 70%以上の良好な回収率が得られた (Table 2)。

Fig.1 に市販バターロールを試料とした臭素酸カリウム無添加、2 ppb 添加の HPLC クロマトグラムを示した。無添加試料では、臭素酸ピーク位置に類似ピークは認められなかった。同様に食パン及び菓

子パンにおいても、パン並びに試薬由来の妨害ピークは観察されなかった。従来の通知法では、40～60分の保持時間付近に夾雑物に由来すると思われるブロードなピークが認められたが、本法ではほとんど出現せず、良好なクリーンアップが実現されたものと考えられた。

#### (2)IC/ICP-MSによる分析

パンへの臭素酸カリウム 5ppb 添加時の回収率は約 90%、変動係数は 2%であった。検出限界は、試験溶液中の臭素酸として 0.6ppb、パン試料中にするると 3ppb であった。

#### (3)臭素酸カリウム添加パンの共通試料の分析結果

山崎製パンにより、小麦粉に臭素酸カリウム 7.5ppm を添加して調製したパンズを共通試料とし、粉碎して均一なパン粉とした。まず、国立医薬品食品衛生研究所で試料の均一性を確認するため、各部分から 12g を 5 回採取し、それぞれにつき 2 回の測定操作を行った (Table 3)。さらにこれらの値の一元分散分析表を Table 4 に示した。有意差 5% で、サンプル間変動がサンプル内変動より小さく、試料間の含有量のばらつきは、分析のばらつきより大きくないと結論された。

4 機関による共通試料の分析値を Table 5 に示した。4 機関による分析値も同様に、一元分散分析により、機関間による差は分析のばらつきより大きくなかった。分析結果には、有意な機関差がないと考えられた。

#### (3)市販パンにおける臭素酸残留量の測定 パンの検体一覧を各地域での購入分を

Table 6 に、食品保健部基準課により集められた大手工業会のパンリストを Table 7 に、国立医薬品食品衛生研究所により購入されたパンリストを Table 8 に示した。

Table 6-8 の市販の食パン、あんパン、バターロール、ハンバーガーなど 135 検体につき、臭素酸の分析を実施したところ、いずれの検体からも臭素酸に相当するピークは検出されなかった。

#### D.考察

##### (1)臭素酸の HPLC による分析

臭素酸カリウムの分析法としては、これまでにイオンクロマトグラフィー法<sup>1,2)</sup>、GC-ECD 法<sup>3)</sup>、GC-MS 法<sup>4)</sup>、ポストカラム HPLC 法<sup>5,6)</sup>、HPLC-ICP-MS 法<sup>7)</sup>などの方法が報告されている。我が国においては、1997 年に分析技術の進歩にともない *o*-ジアニシジンを発色試薬としたポストカラム HPLC 法が厚生省生活衛生局食品化学課長より通知されており<sup>1)</sup>、定量限界を 10ppb としている。

今回改良したポストカラム HPLC 法では、検出限界 1 ppb 程度、定量限界は 2ppb 程度まで感度が向上し、市販パンのクロマトグラムにおいても臭素酸ピーク付近にはほとんど類似妨害ピークが現れないなど、極めて良好な分析法となった。これらの限界値は、HPLC 注入量を 100  $\mu$ L とした場合のもので、注入量を増やすとさらに感度を向上させることが可能である。今回の分析参加機関の中でも、注入量を 250  $\mu$ L とした場合の検出限界を 0.3ppb と算出している。

このような高感度 HPLC による市販パン中の臭素酸残留量実態調査において、臭

素酸ピークは検出されず、我が国では、パン用小麦粉への臭素酸カリウムの添加が30ppmまで許可されているにもかかわらず、市販パン中での残留の事実は認められなかった。これは、大手パンメーカーが臭素酸カリウムの使用を自粛する方向にあり、さらに製パン用機能素材などの開発により、臭素酸の使用頻度も下がっていると推測される。

今後、さらに検疫所等の協力のもとに、最近急増している輸入の冷凍パン生地やパン用調製粉などへの臭素酸カリウムの使用、残留実態を検討する予定である。

#### E.健康危険情報

なし。

#### F.参考論文

1. 厚生省生活衛生局食品化学課長通知：“パン中の臭素酸カリウムの分析法について”平成9年9月12日，衛化第119号
2. Oikawa, K., Saitoh H., Fujii M., Behavior of bromate and bromide in kamaboko-steamed. *Eisei Kagaku*, 29, 188-191 (1983).
3. Watanabe, I., Tanaka R., Kashimoto, T., Determination of potassium bromate by ion chromatography. *J. Food Hyg. Soc. Japan*, 23, 135-141 (1982).
4. Mitsunashi, T., Adachi, K., Kaneda, Y., Determination of bromate in foods by GC chromatography. *J. Food Hyg. Soc. Japan*, 29, 301-305 (1988).
5. Himata, K., Kuwahara, T., Ando, S., Maruoka, H., Determination of

bromate in bread by capillary gas chromatography with a mass detector (GC-MS). *Food Additives and Contaminants*, 11, 559-569 (1994)

6. Himata, K., Noda, M., Ando, S., Yamada, Y., Measurement of bromate in bread by high performance liquid chromatography with post-column flow reactor detection. *Food Additives and Contaminants*, 14, 809-818 (1997)

7. Himata, K., Noda, M., Ando, T., Yamada, Y., Measurement of bromate in bread by liquid chromatography with post-column flow reactor detection. *J. A. O. A. C. Int.* 83, 347-355 (2000).

8. Dennis, M. J., Burrell, A., Mathieson, K., Willetts P., Massey. R. C., The determination of the flour improver potassium bromate in bread by gas chromatographic and ICP-MS methods. *Food Additives and Contaminants*, 11, 633-639 (1994).

#### G.研究発表

##### 1.論文発表

- 1) 川崎洋子、久保田浩樹、四方田千佳子、米谷民雄、パン中の臭素酸カリウムの改良微量分析法、食品衛生学雑誌（投稿中）
- 2) Akiyama, T., Yamanaka, M., Date, Y., Kubota, H., Nagaoka, M.H., Kawasaki, Y., Yamazaki, T., Yomota, C., Maitani, T., Specific Determination of Bromate in Bread by Ion Chromatography with Inductively-Coupled Plasma Mass Spectrometry. *J. Food Hyg. Soc. Japan*, submitted.



## 2.学会発表

久保田浩樹、川崎洋子、阿部有希子、秋山卓美、武田由比子、四方田千佳子、米谷民雄、パンに含まれる臭素酸カリウムの高感度分析法の開発、日本食品化学学会第8回学術大会（西宮、発表予定）。

Table 1. 臭素酸カリウムの添加回収実験(n=3)

臭素酸カリウム添 加量*(ng/g)	回収率(%)	相対標準偏差(%)
0	N.D.	-
2.5	69.1 ± 2.7	4.0
5	69.3 ± 6.6	9.5
10	70.9 ± 3.5	4.9

\*臭素酸として

Table 2. 臭素酸カリウムの市販パンからの添加回収実験  
(n=3)

臭素酸カリウム添 加量*(ng/g)	回収率(%)	相対標準偏差(%)
ロールパン		
0	N.D.	-
2	80.3 ± 7.0	4.0
5	74.6 ± 6.7	9.5
白パン		
0	N.D.	-
2	82.1 ± 2.7	8.6
5	82.8 ± 4.6	5.6

\*臭素酸として

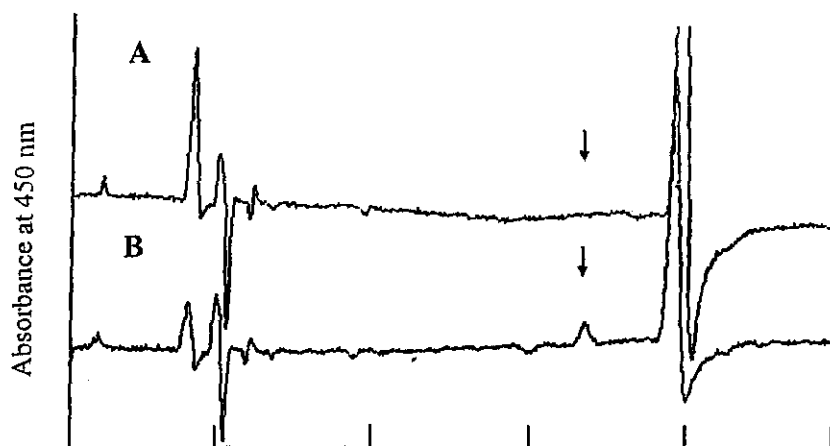
Fig.1 臭素酸カリウム無添加パン(A)および臭素酸カリウム 2ng/g 添加パン(B)の  
HPLC チャート  
矢印は臭素酸溶出位置を示す。

Table 3. 共通試料の均一性確認試験

SampleNo.	定量値(ppb)			
	1	2	平均	分散
1	36.69	34.45	35.57	2.53
2	35.72	34.81	35.26	0.41
3	32.86	32.23	32.54	0.19
4	35.26	34.60	34.93	0.22
5	33.65	32.62	33.14	0.53
Average		34.29		
SD		1.44		

Table 4. 一元分析分析表

変動要因	平方和	自由度	平均平方
サンプル間	14.757	4	3.689
サンプル内	3.879	5	0.776
計	18.636	9	

F検定  $3.686/0.776=4.755 > F(4,5)=5.192$

有意水準5%でサンプル間変動がサンプル内変動より小さい

Table 5. 臭素酸カリウム添加製パン共通試料の分析結果

	定量値(ppb)			平均	標準偏差	分散
	1	2	3			
東京都立衛生研究所	31.1	32.3	34.4	32.6	1.67	2.79
日本食品分析センター	29.5	30.3	30.5	30.09	0.56	0.32
山崎製パン(株)	35	31	28	31.3	3.51	12.33
国立医薬品食品衛生研究所	32.2	32.9	34.8	33.3	1.35	1.81

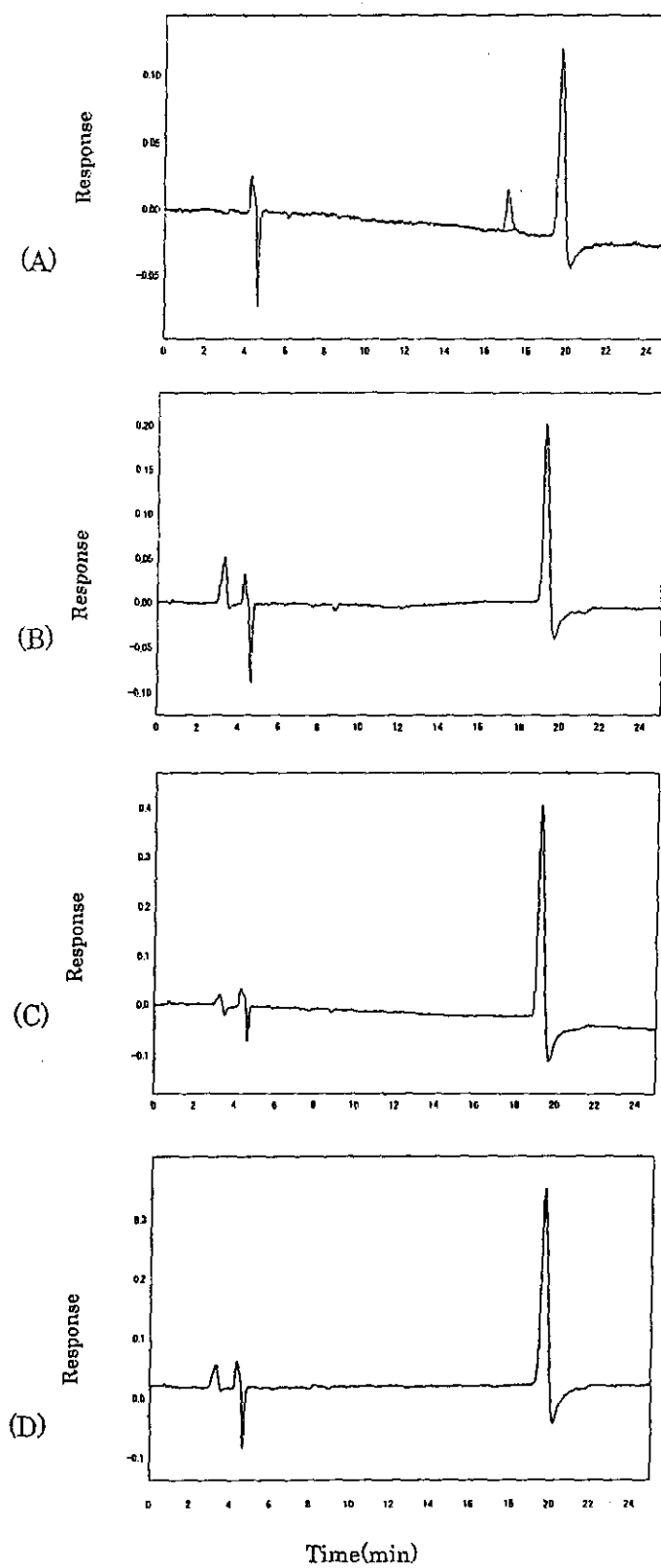


Fig.2. 市販パン中の臭素酸残留量調査の HPLC チャート例  
(A), 臭素酸カリウム標準溶液 1ppb ; (B), 食パン  
(C), 食パン ; (D), ロールパン

Table 6 各地方で購入した市販パン

検体番号	規模	購入日時	購入地	パンの種類	臭素酸( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
札幌-1a	大手	2002. 4. 3	札幌市	あんパン	ND
札幌-1b				食パン	ND
札幌-2a	中小	2002. 4. 3	札幌市	バターロール	ND
札幌-2b				あんパン	ND
札幌-3a	中小	2002. 4. 3	札幌市	あんパン	ND
札幌-3b				食パン	ND
札幌-4a	小規模	2002. 4. 3	札幌市	バターロール	ND
札幌-4b				あんパン	ND
札幌-5a	小規模	2002. 4. 3	札幌市	バターロール	ND
札幌-5b				食パン	ND
札幌-6a	小規模	2002. 4. 4	札幌市	バターロール	ND
札幌-6b				食パン	ND
東京-1a	大手	2002. 4. 20	東京都	ロールパン	ND
東京-1b				あんパン	ND
東京-2a	中小	2002. 4. 20	綾瀬市	食パン	ND
東京-2b				ロールパン	ND
東京-3a	中小	2002. 4. 20	綾瀬市	食パン	ND
東京-3b				ロールパン	ND
東京-4a	小規模	2002. 4. 20	東京都	食パン	ND
東京-4b				ロールパン	ND
東京-5a	小規模	2002. 4. 20	東京都	ロールパン	ND
東京-5b				あんパン	ND
東京-6a	小規模	2002. 4. 21	東京都	食パン	ND
東京-6b				ロールパン	ND
愛知-1a	大手	2002. 4. 4	名古屋市	バターロール	ND
愛知-1b				あんパン	ND
愛知-2a	大手	2002. 4. 4	名古屋市	バターロール	ND
愛知-2b				あんパン	ND
愛知-3	中小	2002. 4. 2	名古屋市	山型食パン	ND
愛知-4a	中小	2002. 4. 3	名古屋市	山型食パン	ND
愛知-4b				バターロール	ND
愛知-5a	小規模	2002. 4. 3	名古屋市	山型食パン	ND
愛知-5b				バターロール	ND
愛知-5c				あんパン	ND
愛知-6a	小規模	2002. 4. 3	名古屋市	山型食パン	ND
愛知-6b				あんパン	ND
愛知-7a	小規模	2002. 4. 3	名古屋市	山型食パン	ND
愛知-7b				あんパン	ND
大阪-1a	大手	2002. 4. 3	大阪市	あんパン	ND
大阪-1b				バターロール	ND
大阪-2a	中小	2002. 4. 2	大阪市	あんパン	ND
大阪-2b				バターロール	ND
大阪-3a	中小	2002. 4. 2	大阪市	バターロール	ND
大阪-3b				あんパン	ND
大阪-4a	小規模	2002. 4. 3	富田林市	オグラアンパン	ND
大阪-4b				パンドミー	ND
大阪-5b	小規模	2002. 4. 3	富田林市	あんパン	ND
大阪-5a				バターロール	ND
大阪-6a	小規模	2002. 4. 4	富田林市	あんパン	ND
大阪-6b				バターロール	ND
福岡-1a	大手	2002. 4. 5	福岡市	食パン	ND
福岡-1b				ロールパン	ND
福岡-2a	中小	2002. 4. 5	福岡市	ロールパン	ND
福岡-2b				あんパン	ND
福岡-3a	中小	2002. 4. 5	福岡市	食パン	ND
福岡-3b				ロールパン	ND
福岡-4a	小規模	2002. 4. 5	福岡市	食パン	ND
福岡-4b				ロールパン	ND
福岡-5a	小規模	2002. 4. 5	福岡市	食パン	ND
福岡-5b				あんパン	ND
福岡-6a	小規模	2002. 4. 5	福岡市	ロールパン	ND
福岡-6b				あんパン	ND

Table 7 パン工業会加入メーカーのパン

検体番号	製造年月日 (消:賞味期限)	パンの種類	臭素酸 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
工業会-1	2002. 4. 11	バターロール	ND
		バターロール (ホットロール)	ND
工業会-2	2002. 4. 13	バターロール	ND
		食パン	ND
工業会-3	2002. 4. 14	食パン	ND
	2002. 4. 13	あんパン	ND
工業会-4	2002. 4. 10	食パン	ND
	2002. 4. 10	バターロール	ND
工業会-5	2002. 4. 11	食パン	ND
	2002. 4. 10	バターロール	ND
工業会-6	2002. 4. 10	食パン	ND
	2002. 4. 10	あんパン	ND
工業会-7	2002. 4. 11	食パン	ND
		バターロール	ND
工業会-8	2002. 4. 10	食パン	ND
	2002. 4. 11	バターロール	ND
工業会-9	2002. 4. 11	食パン	ND
		あんパン	ND
工業会-10	2002. 4. 11	食パン	ND
		バターロール	ND
工業会-11	2002. 4. 11	食パン	ND
		バターロール	ND
工業会-12	2002. 4. 11	食パン	ND
		バターロール	ND
工業会-13	2002. 4. 15(消)	食パン	ND
		バターロール	ND
工業会-14	2002. 4. 10	食パン	ND
		あんパン	ND
工業会-15	2002. 4. 11	食パン	ND
		バターロール	ND
工業会-16	2002. 4. 10	食パン	ND
		バターロール	ND
工業会-17	2002. 4. 15(消)	食パン	ND
		あんパン	ND
工業会-18	2002. 4. 15	食パン	ND
	2002. 4. 14	バターロール	ND
工業会-19	2002. 4. 9	食パン	ND
	2002. 4. 8	バターロール	ND
工業会-20	2002. 4. 10	食パン	ND
		あんパン	ND
工業会-21	2002. 4. 11	食パン	ND
		バターロール	ND

Table 8 冷凍生地使用パン, ファーストフード店販売パン, 出来立てパン等特徴のあるパン

検体番号	規模	特徴	購入日時	パンの種類	購入地	臭素酸( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
衛研-1a	中小	冷凍生地使用店	2002. 4. 5	あんパン	相模原市	ND
衛研-1b				バターロール		ND
衛研-2a	小規模	冷凍生地使用店	2002. 4. 5	あんパン	町田市	ND
衛研-2b				クロワッサン		ND
衛研-3a	中小	冷凍生地	2002. 4. 5	バケット	相模原市	ND
衛研-3b				クロワッサン		ND
衛研-4	中小	ファーストフード	2002. 4. 12	サンドイッチ	町田市	ND
衛研-5	大規模	ファーストフード	2002. 4. 12	サンドイッチ	東京都	ND
衛研-6	大規模	ファーストフード	2002. 4. 24	ホットドック	東京都	ND
衛研-7	大規模	ファーストフード	2002. 3. 26	ウイナードッグ	千葉市	ND
衛研-8	大規模	ファーストフード	2002. 4. 26	ホットドック	東京都	ND
衛研-9	大規模	ファーストフード	2002. 4. 23	ハンバーガー	東京都	ND
衛研-10	大規模	ファーストフード	2002. 4. 24	ハンバーガー	東京都	ND
衛研-11	大規模	ファーストフード	2002. 4. 24	ハンバーガー	東京都	ND
衛研-12	大規模	ファーストフード	2002. 4. 24	ハンバーガー	東京都	ND
衛研-13	大規模	ファーストフード	2002. 4. 25	ハンバーガー	東京都	ND
衛研-14	大規模	ファーストフード	2002. 4. 25	ハンバーガー	東京都	ND
衛研-15a	中小	出来立てパン	2002. 4. 15	食パン	東京都	ND
衛研-15b				フランスパン		ND
衛研-16	中小	出来立てパン	2002. 4. 26	あんパン	東京都	ND
衛研-17a	大規模	外国経営スーパー	2002. 3. 26	ベーグル	千葉市	ND
衛研-17b				ラスティックブレッド		ND
衛研-18	中小	海外製法	2002. 4. 15	食パン	東京都	ND
衛研-19a	大規模	その他	2002. 4. 5	あんパン	町田市	ND
衛研-19b				バターロール		ND
衛研-20a	中小	その他	2002. 4. 15	食パン	東京都	ND
衛研-20b				あんパン		ND
衛研-21a	中小	その他	2002. 4. 15	食パン	東京都	ND
衛研-21b				バンズ		ND
衛研-22a	小規模	その他	2002. 4. 26	バターロール	東京都	ND
衛研-22b				マフィン		ND