

カカオ製品のクロム濃度の変動

吉田 宗弘, 藤森 みさき, 岸本 眸

(関西大学化学生命工学部栄養化学研究室*)

Variation of Chromium Concentration in Cacao Bean Products

Munehiro YOSHIDA, Misaki FUJIMORI and Hitomi KISHIMOTO
*Laboratory of Nutritional Chemistry, Faculty of Chemistry,
 Materials and Bioengineering, Kansai University*

Summary

Several powdered food samples were purchased from local retail shops in Osaka area or by a mail order, and their chromium (Cr) concentration determined by inductively coupled plasma mass spectrometry were compared the values cited in the Standard Food Composition Table of Japan (2015). The analytical values were almost identical to the cited values. Among the samples, pure cocoa powder showed a marked variation in the Cr concentration (14 to 187 $\mu\text{g}/100\text{ g}$). To examine the cause of the variation in the Cr concentration in cacao bean products including pure cocoa powder, the Cr concentration was determined in a large number of chocolate samples. In the 8 chocolate samples purchased from a confectionery company (Valrhona, Paris), a strong correlation ($r=0.88$) was observed between the Cr concentration and the cacao content. Chromium concentration in 22 samples of single origin chocolate purchased from another confectionery company (Meiji Co., Ltd, Tokyo) was 3 to 22 $\mu\text{g}/100\text{ g}$. Since the variation of Cr concentration in pure cocoa powder is much greater than that of cacao mass, which is estimated by the Cr concentration of chocolate, the high Cr concentration in pure cocoa powder is estimated to be associated with a contamination of Cr in the manufacturing process of pure cocoa powder from cacao mass.

多くの栄養学の教科書にはクロムは糖代謝に関わる必須の微量ミネラルと記述されている¹⁾。しかし、厳密なクロム欠乏飼料でラットを飼育しても耐糖能低下をはじめとする糖代謝異常がいつさい生じないこと²⁾、糖代謝改善に必要なクロム量が日常の摂取量を大きく超えていることなどから³⁾、クロムを必須の栄養素としない見解が提出されている^{2,4)}。日本食品標準成分表(2016)に記載されている食品のクロム濃度を調べると、高値を示す食品は乾燥させた粉末状の香辛料・調味料・藻類、および加工食品であり、生鮮食品や未加工の穀物、豆類などのクロム濃度はきわめて低い⁵⁾。粉末化された食品や加工食品のクロム濃度の高い原因として、たとえば、食品を加工に用いられる金属、とくにステンレス製の器具からのクロムの混入などが考えられる。

本研究では、最初にいくつかの粉末状の食品のクロム濃度を測定し、成分表記載値と比較した。次いで、ココアのクロム濃度が高かったことに着目し、ココアと原料が同じであるチョコレートについて、産地およびカカオ含有量がクロム濃度に及ぼす影響を調べた。最後に、分析結果にも

とづき、カカオ製品のクロム濃度に及ぼす原産地と加工の影響について考察した。

実験方法

各種の香辛料、ハーブ、食用色素、ココア、小麦粉などを大阪府下の小売店または通信販売で購入し、クロム測定用の試料とした。また、チョコレートに関しては、ヴァローナ社(パリ、フランス)が販売するタブレットチョコレートのなかからカカオ含有量33~85%のもの8種類、株式会社明治が販売するシングルビーンズチョコレート(カカオ含有量62%)を22種類、それぞれ購入してクロム測定用の試料とした。

収集試料の中で粉末でないものは、硝酸で十分に洗浄した陶器製乳鉢を用いて細粉化した。粉末試料0.5~1.0gを精密に秤量し、電気炉を用いて550℃で16時間加熱して灰化した。灰化した試料は0.1M硝酸に溶解し、メスフラスコを用いて10mlにメスアップした。調製した試料溶液を0.45 μm のフィルターで濾過後、誘導結合プラズマ質

*所在地：大阪府吹田市山手町3-3-35 (〒564-8680)

量分析装置 (ICPMS) (島津, ICPM8500) で, ロジウム (質量数 103) を内部標準元素にして, 質量数 52 の強度を測定することでクロム濃度を求めた⁶⁾。

結果

収集した粉末食品のクロム濃度を Table 1 にまとめた。食品成分表にクロム濃度の記載があるものについてはその値も Table 1 に併記した。小麦粉, ホットケーキミックス, 食用色素などのクロム濃度は 10 $\mu\text{g}/100\text{g}$ 未満だったが, 香辛料やハーブ粉末のクロム濃度は 50 $\mu\text{g}/100\text{g}$ 近い高値だった。これらの分析値は, インスタントコーヒーを除いて, 成分表記載値に近接していた。一方, ココアのクロム濃度は 14 ~ 187 $\mu\text{g}/100\text{g}$ であり, とくに日本で販売されている純ココアの大半を占める 2 種類の商品が他よりも 1 桁以上高いクロム濃度を示した。

ココアのクロム濃度の変動に原料カカオの産地の違いがどの程度寄与しているかを検討するため, ココアと同様にカカオを原料とするチョコレートについてそのクロム濃度を検討した。Fig. 1 は, 同一製造メーカー (フランス, ヴァローナ社) が販売するものについて, カカオ含有量とクロム濃度との関係を示したものである。図から明らかのように, 両者の間には強い相関 ($r = 0.88$) があり, カカオ含有量の高いものほど高クロム濃度を示す傾向が認められた。

単一産地のカカオで製造されているシングルビーンズチョコレート 22 種類を収集し, クロム濃度を測定した結果を Table 2 にまとめた。測定値の範囲は 3 ~ 22 $\mu\text{g}/100\text{g}$ であり, 一部のココアのような 100 $\mu\text{g}/100\text{g}$ を超える高クロム濃度のものは見当たらなかった。

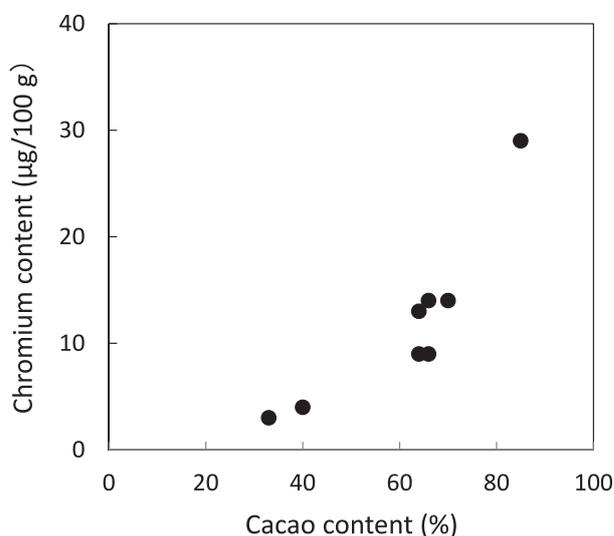


Fig. 1 Relation between cacao content and chromium content in chocolate samples purchased from a confectionary company (Valrhona, Paris).

Table 1 Chromium contents in several powdered food

Powdered food	Chromium ($\mu\text{g}/100\text{g}$)	
	Analytical values	Cited values ^{a)}
Black pepper	34 ^{b)}	30
Red hot pepper	13	17
Basil, dried	64	47
Parsley, dried	34	38
Curry powder	32 ^{b)}	21
Cocoa, pure powder		
Produced in the Netherlands	187 ^{d)}	— ^{c)}
Produced in Japan	155	— ^{c)}
Produced in the Netherlands from organically grown cacao beans	30 ^{b)}	— ^{c)}
Produced in Malaysia	14	— ^{c)}
Cocoa, chocolate milk powder	42	— ^{c)}
Instant coffee, powder type	11 ^{b)}	2 ^{e)}
Coffee whitener, powder, milk fat	< 1	— ^{c)}
Wheat, soft flour	2	2
Wheat, premixed flour for pancake	7	5
Food colors, red	8	— ^{c)}
Food colors, yellow	5	— ^{c)}
Food colors, blue	6	— ^{c)}

^{a)} Cited in the Standard Tables of Food Composition in Japan 2015⁵⁾.

^{b)} Mean value of 2 samples derived from differential food companies.

^{c)} Not cited in the Standard Tables.

^{d)} Mean value of 2 samples derived from differential lots.

^{e)} Value for granule type instant coffee.

考 察

いくつかの粉末食品のクロム濃度を測定したところ、インスタントコーヒーを除いて、食品成分表記載値に近接した値が得られ、香辛料やハーブの乾燥粉末が高クロム濃度であることがあらためて確認できた。食品成分表でのクロム濃度の測定では、食品をテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) 水溶液に溶解してクロムを抽出し、ICPMS で分析している⁵⁾。今回、550℃での灰化による前処理で成分表とほぼ同じ値が得られたことから、食品中のクロム分析の前処理として、550℃灰化と TMAH 溶解はどちらも有効であると判断できる。

分析した粉末食品の中で、ココアはクロム濃度が 14 ~ 187 $\mu\text{g}/100\text{ g}$ であり、他に比較して極端に高濃度のクロムを含有する場合があった。そこで、このクロム濃度の著しい変動の理由を検討するため、ココア同様にカカオから製造されるチョコレートのクロム濃度を調べてみた。Fig. 1 に示すように、チョコレートのクロム濃度とカカオ含有量には強い相関が認められことから、チョコレートのクロム濃度に寄与しているのはカカオであり、砂糖やミルクなどの寄与はほとんどないと考えられる。このことはミ

ルクココアのクロム濃度がそれほど高い値でないことによっても裏付けることができる。一方、Table 2 に示すように、22 種類のシングルビーンズチョコレートのクロム濃度が 3 ~ 22 $\mu\text{g}/100\text{ g}$ であったことは、原料カカオの産地の違いによって、チョコレートのクロム濃度がある程度変動することを意味している。では今回のココアの高クロム濃度は原料カカオの産地の違いで説明できる範囲だろうか。

Fig. 2 に示すように、ココアとチョコレートの製造工程はカカオマスまでが同一である⁷⁾。カカオマスの脂質分をカカオバターとしてある程度しぼり、これをカカオマスに添加したものがチョコレート、脂質分をしぼった残渣 (ココアケーキ) がココアへと加工される。カカオマスのクロムが非脂質画分に存在し、カカオバターにほとんど移行しないと仮定すると、次のような計算が可能である。カカオマスのクロム濃度を c とすると、カカオマスの脂質含量が約 55% なので⁸⁾、カカオマス非脂質画分のクロム濃度は $c/0.45$ となる。ココアの脂質含有量は約 22% なので⁵⁾、ココアのクロム濃度は $(c/0.45) \times 0.78 = 1.73c$ となる。すなわち、ココアでは脂質が減少した分だけ、カカオマスに比較してクロム濃度が 1.73 倍に上昇することになる。

一方、チョコレートはカカオマスにカカオバターなどを添加して調製していることから、そのクロム濃度はカカオマスよりも低くなると推定できる。チョコレートのカカオ含有量とは、最終製品中に占めるカカオマスとカカオバターの合算値であり、製品に記載されているカカオ含有量がカカオマス含有量を示すものではない。しかし、ミルクや植物油が使用されていないチョコレートであれば、そのカカオマス含有量はチョコレートのカカオ含有量と脂質含有量がわかれば、カカオバターが脂質 100% であるため、以下のように算出することが可能である。すなわち、チョコレート中のカカオマス含有量を x 、カカオバター含有量

Table 2 Chromium content of single origin chocolate

Origin place of cocoa beans	Chromium ($\mu\text{g}/100\text{ g}$)
Africa	
Ivory Coast	22
Ghana	4
Madagascar	13
Uganda	12
Tanzania	13
Sao Tome and Principe	14
Latin America	
Venezuela, Chuao	8
Venezuela, Sur Del Lago	8
Venezuela, Andes	8
Mexico	3
Ecuador	4
Costa Rica	8
Peru	11
Colombia	5
Dominican Republic	9
Trinidad Tobago	7
Grenada	7
Brazil	4
Southeast Asia	
Indonesia, Java	6
Indonesia, Bali	11
Indonesia, Sulawesi	3
Others	
USA, Hawaii	6

Purchased from Meiji Co., Ltd, Tokyo, Japan

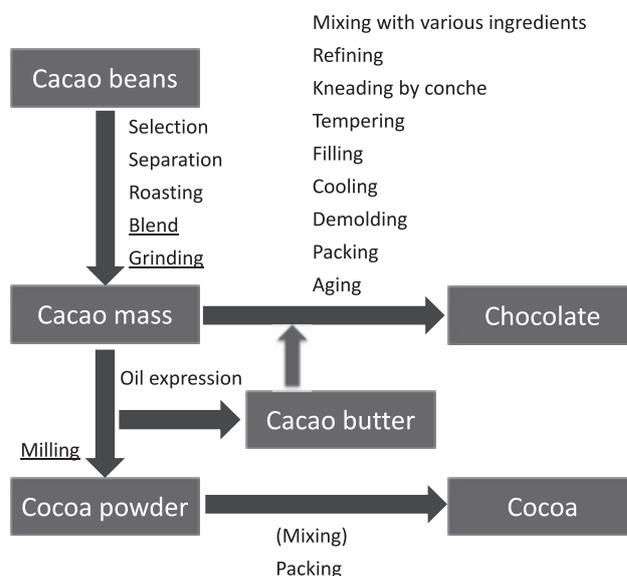


Fig. 2 Production process of chocolate and cocoa⁷⁾.

を y 、カカオ含有量を a 、脂質含有量を b (単位は%) とすると、 $x+y = a$ (式1) と $0.55x+y = b$ (式2) が成立するので、この連立方程式を解くことで $x = (a-b)/0.45$ (式3) となる。今回クロム濃度を測定したシングルビーンズチョコレート (カカオ含有量 62%) の脂質含有量は 40% と記載されていたことから、(式3) に代入することによってカカオマス含有量は 48.9% になる。したがって、シングルビーンズチョコレート中でもっとも高クロム濃度 ($22 \mu\text{g}/100 \text{g}$) だったコートジボアール産のココアマスのクロム濃度は $22/0.489 = 45 \mu\text{g}/100 \text{g}$ 、これをココアに加工した場合のクロム濃度は $45 \times 1.73 = 78 \mu\text{g}/100 \text{g}$ と試算することができる。

以上の試算結果は、一部のココアに認められた $150 \mu\text{g}/\text{g}$ を超える高クロム濃度がカカオ原産地の違いで説明できる範囲を超えていることを示している。もちろん極端にクロム含有量の高いカカオ豆が存在する可能性は否定できないが、量産されているココアマスでは複数産地のカカオ豆を混合使用している (Fig.2 の Blend が相当する) ので⁷⁾、かりに高クロム濃度のカカオ豆があったとしても、それが直接に高クロム濃度のカカオマスやココアの出現には結びつかないと思われる。カカオマスからカカオバターを除去したココアケーキは金属製のロールと粉砕機によって微粉末のココアパウダーへと加工 (Fig.2 の Milling が相当する) されており、このプロセスでクロムの混入が生じるのではないかと思われる。

他方、インスタントコーヒーは分析値が $11 \mu\text{g}/100 \text{g}$ 、成分表記載値が $2 \mu\text{g}/100 \text{g}$ であり、他の試料に比べてやや乖離が認められた。成分表が対象としているインスタントコーヒーは顆粒状のものであるが⁵⁾、今回の分析対象は細粉状のものである。両者は製造法が異なっており、顆粒状のものは凍結乾燥、細粉状のものは噴霧乾燥によって調製されている。しかし、これらの操作は金属性の器具を用いた粉砕・攪拌に該当しないことから、乾燥法の違いがクロム含有量に影響を与える可能性は低いと思われる。インスタントコーヒーのクロム濃度における分析値 ($11 \mu\text{g}/100 \text{g}$) と成分表記載値 ($2 \mu\text{g}/100 \text{g}$) との乖離は、カカオ産地の違いに伴うチョコレートのクロム濃度の変動 ($3 \sim 22 \mu\text{g}/100 \text{g}$) のほぼ範囲内であることから、インスタントコーヒーにおける分析値と成分表記載値との乖離は原料のコーヒー豆の産地の違いで説明できるかもしれない。

ただし、カカオマスの製造やコーヒー豆を細粉化する操作においても、金属製の器具を用いた粉砕・摩砕、および攪拌が含まれている (カカオマスでは Fig.2 の Grinding が相当する)。ゆえに、シングルビーンズチョコレートのクロム濃度の変動やインスタントコーヒーでの分析値と成分表記載値との乖離も、原料となるカカオ豆とコーヒー豆の地域差ではなく、これらの加工プロセスの影響の可能性は排除できない。

以上、一部の市販ココアの高クロム濃度が原料のカカオマスのクロム濃度の変動では説明できないことから、カカ

オマスからココアまでの製造過程においてクロム混入が生じている可能性が高いと判断した。クロム濃度が高い食品の多くが粉末状の加工食品であることから、他の加工食品でも製造過程でのクロム混入について検証すべきだと思う。

なお、金属製器具、とくにステンレス製器具からのクロムの食品への混入については、いわゆる溶出試験が実施されており、4%酢酸 (食酢に相当) において平均 18 ppb 程度の溶出が観察されている⁹⁾。また、イカリ消毒株式会社は、2010年に同社の分析センターが行った金属片混入食品の事例 1800 あまりの中で、ステンレス片混入は約 200 例であったと報告しているが、濃度は測定されていない¹⁰⁾。したがって、本報告は、実際に食品製造過程において、クロムが混入していることを初めて定量的に示したものと見えるだろう。

参考文献

- 1) 吉田宗弘 (2011) 無機質 (ミネラル) の栄養と水の役割, 改訂基礎栄養学 (伏木 亨, 吉田宗弘編), 117-136, 光生館, 東京
- 2) Di Bona KR, Love S, Rhodes NR, McAdory D, Sinha SH, Kern N, Kent J, Strickland J, Wilson A, Beard J, Ramage J, Rasco JF, Vincent JB (2011) Chromium is not an essential trace element for mammals: effects of a "low-chromium" diet. *J Biol Inorg Chem* 16: 381-390.
- 3) Mertz W (1993) Chromium in human nutrition: a review. *J Nutr* 123: 626-633.
- 4) 吉田宗弘 (2012) クロムはヒトの栄養にとって必須の栄養素だろうか? *日衛誌* 67: 485-491.
- 5) 文部科学省科学技術・学術審議会資源調査分科会編 (2015) 日本食品標準成分表 2015 年版 (七訂), 全国官報販売協同組合, 東京
- 6) Yoshida M, Takada A, Hirose J, Endô M, Fukuwatari T, Shibata K (2008) Molybdenum and Chromium Concentrations in Breast Milk from Japanese Women, *Biosci Biotech Biochem* 72: 2247-2250.
- 7) 日本チョコレート・ココア協会 (2009) チョコレートができるまで http://www.chocolate-cocoa.com/dictionary/process_all.html (2016年7月10日アクセス)
- 8) 日本チョコレート・ココア協会監修 (2007) チョコレートの大研究, PHP 研究所, 東京: 19.
- 9) 河村葉子, 辻 郁子, 杉田たき子, 山田 隆 (1997) ステンレス製器具及び食器からの金属の溶出, *食衛誌* 38: 170-177.
- 10) 塩田智哉, 食品製造現場における金属異物混入防止の考え方と進め方, イカリ消毒株式会社ホームページより, <https://www.ikari.co.jp/topics/professional9.html> (2016年9月26日アクセス)