

## ノート

## ココア含有食品中のココア分析

川 端 欣 五

## 1. 緒 言

関税率表 17.04, 18.06, 19.02 の分類に関連して食品中にココアを含有するかどうか、またその含有量が問題となるが天然産のココアの成分は必ずしも一定ではなく、<sup>1) 2)</sup> またココア含有食品の成分も多種多様なためその分析も困難を極める。ココアにはその特殊成分としてテオブロミンが存在し、エーテル、水、珽酸ソーダ、エタノール抽出残渣がココアの脂肪含有量と相関関係をもってほぼ一定量存在することがわかったのでテオブロミンの

検出によりココア含有の有無を、また今回は特にココアとミルクの混合試料について溶剤抽出残渣の測定からココアの含有量を求めることの可能性について検討した結果良好な結果をえた。

## 2. カカオ製品について

ココア含有食品であるカカオ製品について製造工程及び関連製品と関税率表上の税番との関係を Fig 1 に、カカオ製品の成分を Table 1 に示す。

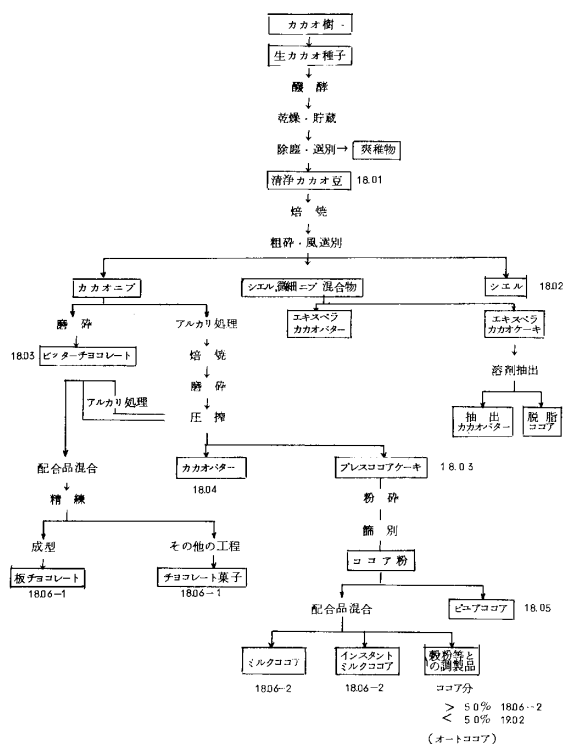


Fig 1 カカオ製品の製造工程

Table 1

|              | 水分  | 蛋白質    | 脂肪   | 糖類   | 繊維  | 灰分  | テオブロミン | カフェイン |
|--------------|-----|--------|------|------|-----|-----|--------|-------|
| ココア粉         | 4.6 | 21.8   | 22.0 | 38.1 | 5.1 | 7.3 | 1.15   | 0.16  |
| 〃            | 6.2 | 18.3   | 26.7 | 37.4 | 4.5 | 5.5 | —      | —     |
| 〃 (フレックファスト) | 3.9 | (8.0)  | 23.8 | 44.3 | 4.6 | 5.0 |        | 1.9   |
| 〃 (中脂肪)      | 4.0 | (8.7)  | 16.0 | 48.7 | 5.0 | 5.5 |        | 2.1   |
| ココアニブ(焙焼)    | 3.0 | (10.5) | 55.0 | 25.2 | 2.6 | 2.8 |        | 1.5   |
| ビッターチョコレート   | 2.3 | (5.5)  | 52.9 | 26.6 | 2.6 | 3.2 |        | 1.4   |
| ミルクチョコレート    | 1.1 | (6.0)  | 33.5 | 55.2 | 0.5 | 1.7 |        | 0.4   |

カッコ内は純蛋白質

ココア粉末でも種類により脂肪含有量が異なり他の成分も若干変動がある。特殊成分としてアルカロイドであるテオブロミンが1%前後存在するため、この検出によりココアの含有の有無を判定することができる。

### 3. 実験および結果

#### 3.1 ココアーミルク混合試料中のテオブロミンの検出

ココア含有試料 2g からテオブロミンを溶剤により抽出し (Fig 2) UV スペクトルを測定し 277m $\mu$ の吸収

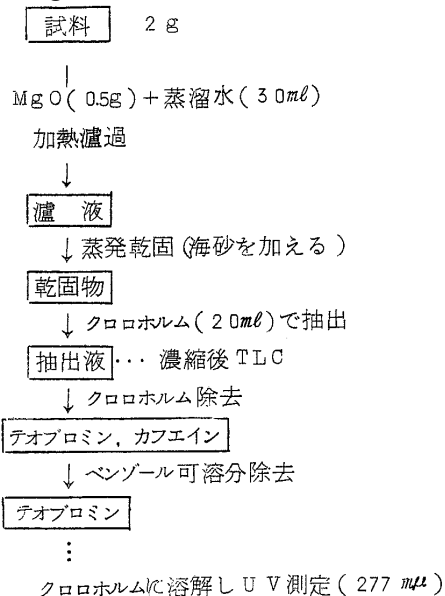


Fig 2 ココア含有試料中のテオブロミンの検出

からテオブロミンの有無を判定した (Fig 3)。テオプロ

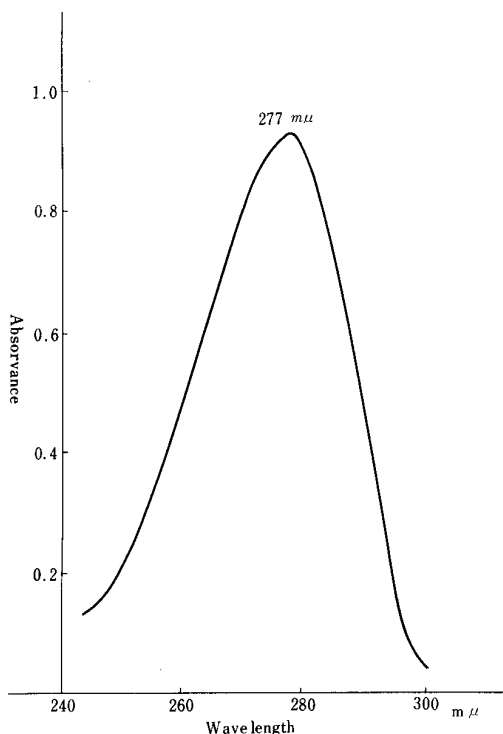


Fig.3 テオブロミンの UV スペクトル  
濃度 15ppm 溶媒クロロホルム

ミンとカフェインのUV スペクトルは最大吸収が同じくその強度も若干テオブロミンが強いだけであるため、ベンゾールによりカフェインの分離を行わねばならない。またクロロホルム抽出試料を濃縮後、TLC によりカフェインとテオブロミンの分離検出ができる。<sup>3)</sup>

吸着剤：シリカゲル，展開剤：クロロホルム - 96% エタノール (9 : 1)，発色剤：ヨードヨードカリ液噴霧後，25% 塩酸 - 96% エタノール (7 : 1) を噴霧する。

以上の結果 1% のココアを含む試料の判定も可能であった。

### 3.2 ココアーミルク混合試料のココア分定量

#### 3.3 抽出法によるココア分の定量法

チョコレート業界でチョコレート中のビッターチョコレートの配合量を推定するため用いられている方法をココア分の定量に応用することを検討した。これらは AOAC 法に準きよしたものである。<sup>4)</sup> その方法を Fig 4 に示す。

試 料 5 g

↓ エチルエーテル 40ml, 攪拌溶解

↓ 遠心分離 (6,000 rpm, 5 min) 4回 繰返す。

沈 澱 物

↓ エチルエーテル除去

↓ 1% 塩酸ソーダ溶液 40ml 攪拌後 30 分静置

↓ 遠心分離 ( " ) 2回 繰返す。

沈 澱 物

↓ 蒸留水 40ml, 攪拌溶解

↓ 遠心分離 ( " ) 4回 繰返す。

沈 澱 物

↓ エタノール 40ml, " "

↓ 遠心分離 ( " ) 3回 繰返す。

沈 澱 物

↓ エチルエーテル 40ml, " "

↓ 遠心分離 ( " ) 1回

残 渣

抽出残渣は 105℃, 1 時間乾燥後冷却秤量, 検査線よりココア分を求める。

Fig 4 溶剤抽出法によるココア分の定量法

試料 5g を遠心分離管に正確に秤取し試料がチョコレート状のものであれば湯浴で融解し少時室温放置後エーテル 40ml を加えてよく攪拌し, 可溶分を溶解後遠心分離にかけて上層の可溶分を除く。以下同様に溶剤をかけて可溶分を除くと抽出残渣として繊維質, でん粉等の炭水化物, カルシウム塩等の水不溶の無機塩類が残る。抽出残渣は乾燥秤量後既知試料でつくった検量線からココア分を求める。

### 3.2.2 市販ココアの脂肪含有量と抽出残渣率

数種の市販のココア粉およびビッターチョコレートの脂肪分と抽出残渣率を Table 2 に示し, これらの相互関係を Fig 5 に示す。

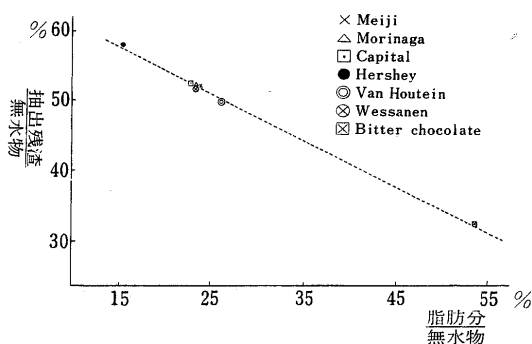


Fig 5 ココアの脂肪分と抽出残渣の相関関係

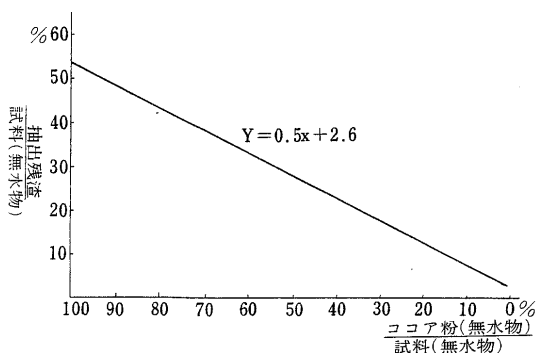
無水, 無脂物に対する抽出残渣は 68~70% とほとんど一定であり, したがって脂肪分と抽出残渣はほぼ逆比例関係にある。このことから抽出残渣はほぼ脂肪分のみによりきまるといえる。

Table 2 市販ココア類の脂肪分と抽出残渣率

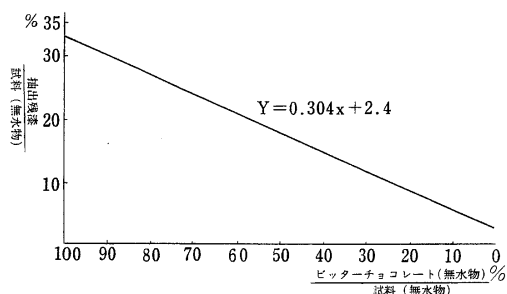
|            | 水 分   | 脂肪分    | 脂肪分<br>無水物 | 抽出残渣   | 抽出残渣<br>無水物 | 抽出残渣<br>無脂無水物 |
|------------|-------|--------|------------|--------|-------------|---------------|
| Meiji      | 4.9 % | 23.0 % | 24.2 %     | 49.9 % | 52.4 %      | 69.2 %        |
| Morinaga   | 4.9   | 22.5   | 23.7       | 50.2   | 52.8        | 69.2          |
| Capital    | 6.3   | 21.4   | 22.8       | 49.1   | 52.5        | 70.0          |
| Hershey    | 8.7   | 14.1   | 15.4       | 53.4   | 58.5        | 69.1          |
| Van Houten | 5.7   | 25.2   | 26.8       | 47.0   | 49.9        | 68.1          |
| Wessanen   | 7.7   | 21.7   | 23.5       | 48.1   | 52.2        | 68.2          |
| ビッターチョコレート | 1.2   | 53.1   | 53.8       | 32.4   | 32.8        | 70.8          |

## 3.2.3 ココア・ミルク混合試料の抽出残渣の検量線

ココア粉と全脂粉乳の数種の濃度の混合試料をつくり(ココア粉含有量 10~60%), 溶剤抽出法により抽出残渣率を測定してえられた検量線を Fig 6 に示す。なおココア粉は通常最も多く用いられる脂肪含有量 23% のものを用いた。全脂粉乳 100% の場合にも 2.4% の抽出残渣が存在する。検量線はほとんど直線となり、最小二乗法により求めた直線の勾配は 0.5, 切片は 2.6 となりこの回帰直線の標準変差は 0.1089, ココア分の濃度にする 0.2174% となり極めてよい精度で定量できた。

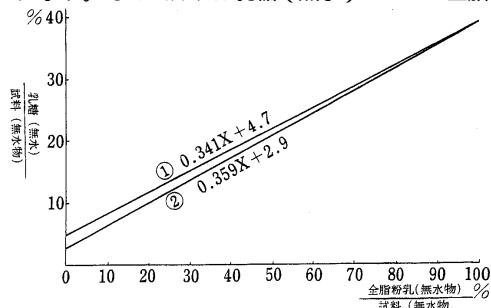
Fig 6. ココア粉・全脂粉乳混合試料の抽出残渣の検量線  
但しココア粉は脂肪分 23.0%, 水分 4.9% のもの

またビッターチョコレートと全脂粉乳混合物の抽出残渣の検量線を Fig 7 に示す。尚ビッターチョコレートは脂肪分 53.1% のものを用いた。

Fig 7 ビッターチョコレート全脂粉乳混合物の抽出残渣の検量線  
但しビッターチョコレートは脂肪分 53.1%, 水分 1.2% のもの

## 3.2.4 ココア・ミルク混合試料の乳糖の検量線

試料がココアとミルクのみの混合物であればミルクを定量することによりココア分を求めることができる。ミルクの定量法として還元糖を Lane - Eynon 法により定量し, これを乳糖(無水)とした値の検量線を Fig 8 に示す。なおミルクは乳糖(無水) 38.8% の全脂粉

Fig 8 ココア 全脂粉乳混合試料の乳糖(無水)の検量線  
ココア粉+全脂粉乳 ビッターチョコレート+全脂粉乳

乳を用いた。ココア粉、ビッターチョコレート 100% の場合にも還元糖は乳糖としてそれぞれ 4.7%, 2.9% あった。

3.2.5 調合品、輸入品のココア分、全脂粉乳の定量  
蔗糖を含むミルクココア及びチョコレートを作成し、ココア粉、ビッターチョコレート、全脂粉乳の定量を行った。ココア粉は抽出残渣を測定し、Fig 6 における検量線を蔗糖添加による全脂粉乳の減少分だけ補正した

検量線を用いて定量し、またビッターチョコレートは、Fig 7 の検量線を蔗糖、ココアバター添加により全脂粉乳の減少分だけ補正した検量線を用いて定量した。また輸入品の試料は抽出残渣の測定により Fig 7 の検量線を用いビッターチョコレートとして定量した。また全脂粉乳は乳糖を定量し Fig 8 の検量線を蔗糖添加によるココアの減少分だけ補正した検量線を用いて定量した。その結果が Table 3 である。

Table 3 調合品、転入品のココア分、全脂粉乳の定量結果

|   | ココア、ビッターチョコレート |           | 全 脂 粉 乳   |           |
|---|----------------|-----------|-----------|-----------|
|   | 混 合 値          | 実 測 値     | 混 合 値     | 実 測 値     |
| ココア粉 - 全脂粉乳 - 蔗糖<br>ミルクココア 40 : 30 : 30   | %<br>39.9      | %<br>40.2 | %<br>30.3 | %<br>30.8 |
| ビッターココア - 全脂粉乳 - 蔗糖<br>チョコレート 20 : 15 : 22 : 43   | 20.3           | 20.1      | —         | —         |
| 輸入品 Industrial Cocoa Preparation <sup>W</sup> / <sub>A</sub><br>Sugar<br>ビッターチョコ 30% と称するもの | —              | 30.3      | —         | 56.7      |

混合値はいづれも試料（無水物）中の無水物の含有量

#### 4. 結 語

数少ない実験ではあるがいづれも相対誤差  $\pm 1\%$  程度で定量できた。しかしながら未知試料の場合、含まれているココア分がビッターチョコレートならば通常脂肪分 53.1% のビッターチョコレートとして Fig 7 の検量線を用いてよいと思われるがココア粉の場合、脂肪含量が必ずしも 23% でないので正確には Fig 6 の検量線ではなくココアの脂肪分を求めてから作った検量線を用いなければならない。そのためにはライヘルトマイスル価から求めた乳脂肪の値より試料中のカカオバター量をしり、これからココアの脂肪分を推定することになりかなりやっかいである。また試料に蔗糖等が添加されている場合、大きな差異はないがこれらの量を考慮し、検量線を補正した方がよい。

調製食品中のココア含有の有無については紫外法および TLC 法でテオブロミンを検出することにより検知できる。ココア分の定量法として溶剤抽出法による抽出残渣量から定量することを検討したが残渣はほぼ脂肪含量のみに依存することがわかり、ココア粉 - 全脂粉乳混合試料では 0.2% 程度の精度で、また調製品では  $\pm 1\%$  程度の相対誤差範囲で定量できる。しかしココア粉を含む未知試料の場合ココアの脂肪分を求めなければ正確な値は求められず、また溶剤不溶の澱粉類が配合された試料には適用できず別途検討する必要がある。

昭和 42 年 3 月 23 日

税関分析研究発表会で発表

## 文 献

Analysis of Cocoa in Foods  
Containing Cocoa

1) Albert E・Leach, " Food Inspection  
and Analysis " Johnuoiley & Sons.

Inc.New York P406

KINGO KAWABATA

YOKOHAMA Customs Laboratory

2) " Allens Commercial Organic  
Analysis Vol " P.Blakiston's  
Son & CO. Philadelphia P685

1 - 1 Kaigandori,Nakaku,Yokohama

3) 鈴木郁生 " 薄層クロマトグラフィーの実際 "   
広川書店 P57

4) Official method of Analysis  
( AOAC )( 9 版 ) P149, P152

( 1967 年 7 月 31 日 受 理 )