

山梨県産及び米国产サクランボの食品栄養学的 成分の比較とそれらの貯蔵中の変化

Comparison of Nutrient Constituents in Cherries Produced
Both in Yamanashi and America, and Their Changes
during Storage

小宮山美弘・望月恵美子・辻 政雄* 中山 昭

Yoshihiro KOMIYAMA, Emiko MOCHIZUKI

* Masao TSUJI and Akira NAKAYAMA

1985年9月の先進5か国蔵相会議を契機とした円高ドル安傾向は年毎に激しさを増し、これに伴う米国、欧州諸国を中心とした日本への貿易不均衡是正のための輸入促進及び国内産業保護政策批判の圧力は日毎に高まってきた。なかでも農畜産物にたいしては特に厳しく、牛肉やオレンジの自由化を強く迫られている状況にある。山梨県において、最も関心の持たれる品目は言うまでもなく果実である。ブドウ、モモ、スモモの三大果実を先頭に価格あるいは品質で競争せざるを得なくなるのは必至である。既にサクランボは1978年に自由化されているが、出荷時期の制限により実質的な影響は少なかった。しかし、新たな日米交渉により全面解禁を迫られ、1987年には5月～6月と7月の2回の時期に限定的とはいえ輸入され、一時山梨県産と競合した。1991年には全面的に自由化されることが既に決定しているため生産農家としては対応策に懸命の状況である。幸い、1987年は結果として品質の差もあり国内産の売行きは好調に推移し、米国产は売れ残った。¹⁾しかし、米国西海岸は天候もよくこの様な環境が継続する保障はないと考えるのが妥当であろう。

そこで、本報告では1987年7月に輸入された米国ワシントン州産のサクランボと山梨県産を栄養成分組成から比較するとともにこれら成分の貯蔵中の変化を調べて貯蔵性も比較し、さらに、安全性の面から残留農薬や微量金属等も分析調査することによって、山梨県産サクランボの品質向上に寄与しようとした。

*山梨県工業技術センター

実験方法

1. 供試サクランボ

山梨県産は1987年6月に白根町及び榑形町で収穫した適熟期の“ナポレオン”と“高砂”の6試料を用いた。米国产は、ワシントン州で収穫された“Bing”種を輸入後甲府市場に入荷したものを使用した。Bing種は7月2日、4日及び8日の3回に分けて入手した。

2. 貯蔵方法

ナポレオンと7月2日のBing種を用いて、5℃と20℃の恒温室に貯蔵した。貯蔵には一回の分析に20～25個使用できる量を有孔ポリエチレンで包装した小型ダンボールに入れ、湿度の調整は行わなかった。果実は経時的に取り出して分析及び官能試験に供した。

3. 分析方法

(1) ビタミンA

細切した果実約20gをホモジナイズ後エタノール10mlとヘキサン10mlを加えてよく振り混ぜてから3,000rpmで遠心分離してヘキサン層を分取した。残りの破砕液に更に10mlのヘキサン溶液を加えて同様の操作を3回繰返した。全ヘキサン層を集めて無水硫酸ナトリウムを加えた後、ヘキサンを減圧留去し、ヘキサンを加えて一定容にした。この溶液を0.45 μ mのメンブランフィルターに通し、島津製LC-2型HPLCを用いて453nmの吸光度²⁾を測定して、定量した。

(2) ビタミンC

細切果実約20gを直ちに12%メタリン酸とともにホモジナイズして濾過後、濾液についてインドフェノール・キシレン法³⁾に従い定量した。ビタミンCはL-アスコルビン酸量(還元型)として示した。

(3) 有機酸、糖及び遊離アミノ酸

細切果実約20gを10倍量の99.5%のメタノールとともにホモジナイズ後1時間攪拌抽出して濾過した。濾液は40℃下で減圧濃縮後再び濾過して分析試料とした。適定酸はそのまま1/10N NaOHで中和滴定し、リンゴ酸として示した。有機酸、糖及び遊離アミノ酸は、分析試料を0.45µmのメンブランフィルターを通したのちそれぞれ、東京理化機製カルボン酸アナライザー、株日立製作所製の高速液体クロマトグラフ(日立625型)⁴⁾、協和精密機製アミノ酸自動分析機を用いて分析した。なお、糖の分析にはRI検出器を使用した。

(4) 残留農薬及び微量元素

食品衛生法で基準値が設けられている有機塩素系農薬と有機りん系農薬を分析した。果実は除刻後そのままジュサーで破碎した破碎液を試料とし、厚生省の残留農薬分析法⁵⁾に準じて定量した。元素のうち、Cu, Zn, Mn, Cd, Pb, Fe, Ni, Cr,の金属類については破碎液を450℃で乾式灰化してINの硝酸に溶解後、原子吸光分光光度計により定量し、Asは湿式灰化法によって得た分解液をそのままジエチルジチオカルバミン酸銀法⁶⁾により定量した。

4. 官能試験

貯蔵中の果実の官能的品質は当研究所職員5名により5段階法で評価し、その平均値で示した。

実験結果

1. ビタミンA及びビタミンC含量

結果はTable 1に示した。ビタミンAは、県産が31.4

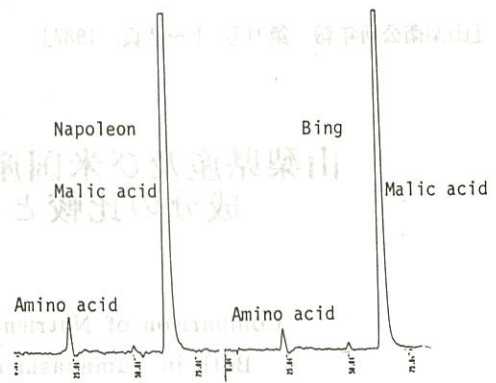


Fig.1 Chromatograms of organic acids in cherries by Carboxylic autoanalyzer

～90.2µg/100g, 米国产が23.2～32.3µg/100g, 平均値は前者が50.8µg/100g, 後者が28.7µg/100gで、県産サクランボの含量が高く、特に高砂が高かった。ビタミンCはNap-3を除くと平均値は県産が6.5mg%, 米国产が2.3mg%で、県産が米国产の約2倍であった。食品成分表⁷⁾では国産が10mg%, 米国产9mg%で、いずれも低い値を示したが、特に米国产が低かった。Nap-3はこれまでの2倍の値を示した。なお、ビタミンA含量を同様に食品成分表⁷⁾と比較すると、県産は高く、米国产は低かった。

2. 有機酸組成と滴定酸度

ナポレオンとBing種のクロマトグラムをFig.1に示した。図から明らかなようにそのほとんどはリンゴ酸であり、アミノ酸を除くと98%以上を占めた。森らによると微量有機酸としてシュウ酸やギ酸の存在の報告⁸⁾もある。Table 2には滴定酸度とリンゴ酸含量を示したが、前者の平均値は県産0.74%, 米国产0.53%で、0.21%県産が高かった。リンゴ酸に対する滴定酸度の比率は、全酸に対する有離酸の比率を示すが、県産の中には米国产と比較して極めて低い果実もあった。

Table 1 Vitamin A and Vitamin C contents in Cherries

	Nap-1	Nap-2	Nap-3	Nap-4	Nap-5	Takasago	IC-1	IC-2	IC-3
Vitamin A (as carotenoids (=)/100g)	34.3	31.4	55.8	37.3	56.0	90.2	23.5	32.3	30.5
Vitamin C (mg/100g)	6.4	5.4	19.3	6.8	5.7	8.2	3.5	3.3	0

Nap: 'Napoleon' variety, Takasago: 'Takasago' variety

IC: Imported Cherry ('Bing' variety), from Washington State in July 1987.

Vitamin C content was shown a reduced ascorbic acid.

Table 2 Titratable acidity and malic acid content in cherries

	Nap-1	Nap-2	Nap-3	Nap-4	Nap-5	Takasago	IC-1	IC-2	IC-3
Titratable acidity (g/100g) (A)	0.92	0.82	0.59	0.67	0.75	0.71	0.54	0.54	0.52
Malic acid (g/100g) (B)	0.88	0.95	1.03	1.98	2.03	0.80	0.71	0.49	0.58
A/B	1.05	0.86	0.57	0.34	0.37	0.89	0.76	1.10	0.90

Nap: 'Napoleon' variety, Takasago: 'Takasago' variety.

IC: Imported cherry ('Bing' variety), from Washington State in July 1987.

3. 糖組成

結果はTable 3に示した。組成は既報と同様で、Sucrose, Glucose, Fructose, 及びSorbitolであったが、川俣はこれに加えて微量のInositolも検出している。⁹⁾ Sucroseは極めて少なく、またバラ科に特徴的なSorbitolも存在した。品質の良いとされている高砂の全糖量が高かったことと、米国産のSorbitol組成比が20%近くに達した以外は県産と米国産の間に顕著な差異は認められなかった。

4. 遊離アミノ酸組成

結果はTable 4に示した。サクランボはアミノ酸パターンから分類するとアスパラギン系果実に属し¹⁰⁾、そのほとんどがアスパラギンである。本結果も同様であり、全体の80%以上をアスパラギンで占めていた。次に多いのがグルタミン酸であり、その他は少なかった。県産と米国産では前者が後者より全アミノ酸量が多かった点を除くとその組成には大差はなかった。

5. 残留農薬と微量元素

残留農薬の分析結果はTable 5に、微量元素はTable 6

Table 3 Sugar composition of cherries

	Nap-1	Nap-2	Nap-3	Nap-4	Nap-5	Takasago	IC-1	IC-2	IC-3
Sucrose				0.29	0.18	0.40			
Glucose	4.70	5.18	3.86	5.29	4.94	6.78	5.20	3.21	4.38
Fructose (g/100g)	3.51	4.01	3.65	4.38	3.62	6.11	4.66	2.83	3.86
Sorbitol	1.55	1.68	1.07	1.93	1.52	2.05	2.14	1.42	1.94
Total	9.76	10.87	8.58	11.89	10.26	15.34	12.00	7.46	10.18

Nap: 'Napoleon' variety, Takasago: 'Takasago' variety.

IC: Imported cherry ('Bing' variety), from Washington State in July 1987.

Table 4 Free-amino acid composition of cherries

	Nap-1	Nap-2	Nap-3	Nap-4	Nap-5	Takasago	IC-1	IC-2	IC-3
Aspartic acid	3.8	2.2	10.7	3.9	2.7	6.1	2.2	2.9	3.5
Threonine	10.1	0.9	1.2	1.2	2.7	2.6	1.6	4.5	1.9
Serine (mg/100g)	5.8	1.6	3.0	2.1	2.0	3.8	1.7	3.5	2.0
Asparagine	255.5	73.3	116.1	90.0	163.3	213.0	87.6	106.9	91.8
Glutamic acid	36.1	12.9	21.8	19.2	22.3	44.3	18.1	31.4	16.5
Total	311.3	90.9	152.8	116.4	193.0	269.8	111.2	149.2	115.7

Nap: 'Napoleon' variety, Takasago: 'Takasago' variety.

IC: Imported cherry ('Bing' variety), from Washington State in July 1987.

Table 5 Contents of organochlorin and organophosphorus pesticides in cherries

	Detection limit	Residual Standard	Nap-1	Nap-2	Nap-3	Nap-4	Nap-5	Takasago	IC-1	IC-2	IC-3
BHC($\alpha+\beta+\gamma+\delta$ -BHC)	0.0001	0.2	0.0001	0.0008	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
DDT(DDD+DDE)	0.003	0.2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Endrin	0.003	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Captan	0.02	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Chlorbenzilate	0.007	2.0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Dicofol(Kelthane)	0.005	3.0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Dieldrin (contain Aldrin)	0.0004	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
α -Chlordane	0.0002	nd	nd	0.0003	nd	nd	nd	nd	nd	0.0003	0.0003
γ -chlordane	0.0002	nd	nd	nd	nd	0.0009	nd	nd	nd	nd	nd
EPN	0.2	0.1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Chlorpyrifos	0.01	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
DDVP	0.02	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Dimethoate	0.01	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Diazinon	0.002	0.1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Parathion	0.04	0.3	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
MEP	0.02	0.2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
MPP	0.02	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PAP	0.08	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Phosalone	0.2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Malathion	0.02	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

Nap: 'Napoleon' variety, Takasago: 'Takasago' variety.

(PPM)

IC: Imported cherry('Bing'), from Washington State in July 1987.

Table 6 Contents of small amount elements in cherries

	Cu	Zn	Mn	Cd	Pb (ppm)	Fe	Ni	Cr	As
Nap-1	0.947	0.569	1.526	nd	0.466	4.230	0.160	nd	0.001
Nap-2	2.091	0.726	0.746	nd	0.301	4.425	0.168	nd	0.026
Nap-3	0.591	1.001	1.877	nd	0.301	3.554	0.151	nd	nd
Nap-4	0.397	0.216	1.175	nd	0.219	2.900	0.117	nd	0.036
Nap-5	0.799	0.373	1.955	nd	0.301	3.917	0.108	nd	0.022
IC-1	1.408	1.159	0.590	nd	0.137	5.115	0.220	nd	nd
IC-2	2.894	0.844	0.590	nd	0.219	4.171	0.211	nd	0.001
IC-3	1.333	0.766	0.707	nd	0.095	4.462	0.255	nd	0.032

Nap: 'Napoleon' variety, IC: Imported cherry('Bing' variety), from Washington State in July 1987.

に示した。有機りん農薬はサクランボには、EPN, Diazinon, Parathion, MEP の規制値¹¹⁾があるが、いずれも検出限界未満であった。有機塩素系農薬は、BHC, DDT, Endrin, Chlorbenzilate, Dicofol, Dieldrin に規制値¹¹⁾があるが、県産のみにBHCが僅かに検出された。Chlordaneは微量ではあるが、県産及び米国产のいずれにも検出された。

既に使用は禁止されているので、恐らく土壌の残留に起因したものと思われた。微量元素のうち有害元素とし

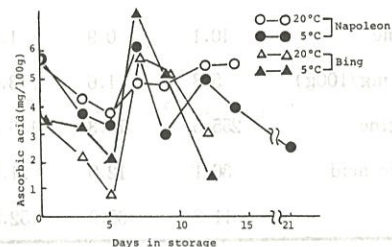


Fig.2 Changes in ascorbic acid content in 'Napoleon' and 'Bing' cherries during storage at 5°C and 20°C

てはAsとPbに規制値があるが、いずれもこれを越える試料はなかった。Cu, Zn, Fe, Mn, Niは微量必須元素¹²⁾とされているが、Cu, Zn, 及びNiは米国産に多かった。MnとPbは県産に多く、Asは両者に大差はないように思われた。

6. 貯蔵中のビタミンC, 酸, 糖及びアミノ酸の変化

(1) ビタミンC

ナポレオンとBing種の変化はFig.2に示した。前者では20℃の変化が少なく、初期の減少後は徐々に増加する傾向で、5℃の場合は一部高い値を示すところもあったが、全体として減少した。一方後者では両試験区とも同様な変化を示したが、貯蔵中の変化にはバラツキが大きく、一定の傾向はなかった。なお、県産の貯蔵中の含量は米国産を上回る傾向であった。

(2) 酸

滴定酸の変化をFig.3に示した。いずれも減少したが、県産では5℃と20℃に明確な差はないように思われた。一方米国産では20℃は5℃を下回り、明らかに低温貯蔵効果がみられた。なお、5℃の酸の減少量は図から明らかかなように県産のほうが多かった。

(3) 糖組成及び含量

結果をFig.4に示した。県産は7日にバラツキとみられる低い値を除くと20℃が若干5℃を上回っているが、組成及び含量いずれもほとんど貯蔵中の変化はみられなかった。一方米国産の場合は貯蔵初期の減少が大きく、バラツキとみられる変化も多くみられた。特に18日後に

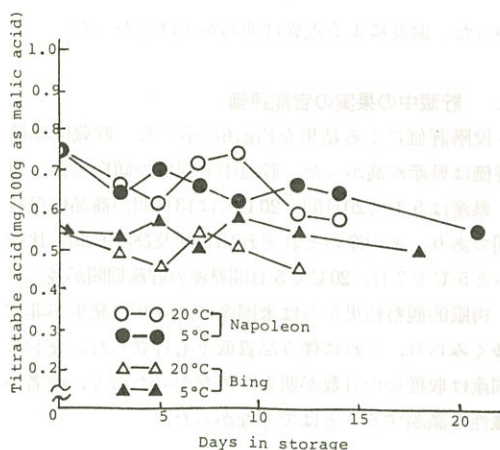


Fig.3 Changes in titratable acidity of 'Napoleon' and 'Bing' cherries during storage at 5°C and 20°C

は顕著な減少がみられ、個体差の大きいことが予想された。全体としては減少傾向がみられたが、経時的な変化とは断定し難かった。貯蔵温度間の差は県産と同様な傾向であった。

(4) 遊離アミノ酸

主要アミノ酸であるアスパラギンの変化をFig.5に示した。いずれの品種も貯蔵初期に著しく減少したが、県産は初期の含量が高かったため米国産と同じ含量に達するのに5日を要した。その後は両品種とも程度は異なるものの、県産の5℃が徐々に増加したのを除くと増加したのち減少したが、米国産の5℃貯蔵区が最も変化が少

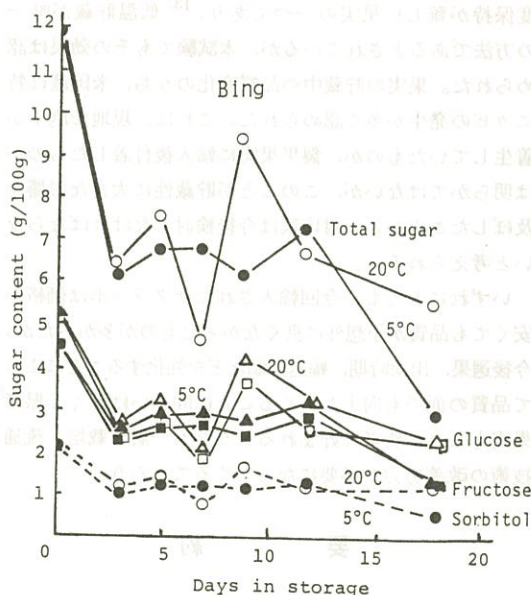
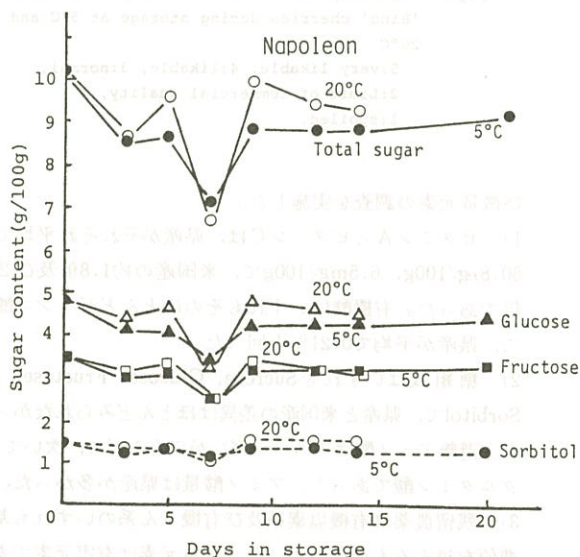


Fig.4 Changes in total sugar, glucose, fructose and sorbitol contents of 'Napoleon' and 'Bing' cherries during at 5°C and 20°C

なかった。温度による差異は明らかではなかった。

7. 貯蔵中の果実の官能評価

5段階評価による結果をFig.6に示した。貯蔵開始時の評価は県産が高かった。貯蔵中も同様の傾向であったが、県産は5℃で20日間、20℃では13日間が商品性保持期間であり、米国産のそれぞれ13日間及び7日間と比較すると5℃で7日、20℃で5日間県産の貯蔵期間が長かった。肉眼的観察結果からは米国産にはカビの発生が非常に多くみられ、これに伴う品質低下も目立った。なお、米国産は収穫後の日数が明らかでなかったため、両者の貯蔵性を議論することはできなかった。

考 察

今回供試した県産サクランボと米国産サクランボを比較すると、糖組成及び含量以外には明らかな差異がみられ、ビタミン類、酸、アミノ酸含量はいずれも県産果実が多かった。したがって栄養成分的には県産サクランボの方が品質が良かったものと思われた。貯蔵中の成分変化をみると、酸やアミノ酸のように明らかに減少する成分、ビタミンCのようにバラツキを示すものあるいは糖のようにほとんど変化がみられない成分などそれぞれ異なった。しかし、糖の変化からもわかるように米国産果実のバラツキが特に大きく、また糖と酸のバランスのよくなかったものが米国産に多かった点から現地での選果及びその後の品質保持方法に不備があったことが予想された。サクランボ自身は元来収穫後の日持ちが悪く、鮮度保持が難しい果実の一つであり、¹³⁾低温貯蔵が唯一の方法であるとされているが、本試験でもその効果は認められた。果実の貯蔵中の品質変化のうち、米国産は特にカビの発生が多く認められた。これは、現地で胞子が着生していたものか、裂果果実に輸入後付着したものは明らかではないが、このことが貯蔵性に大きな影響を及ぼしたことから、対応策は今後検討しなければならないと考えられる。

いずれにしても、今回輸入されたサクランボは価格が安くても品質が予想外に良くなかったものが多かったが、今後選果、出荷時期、輸送体制などを強化することによって品質の面でも向上してくることに間違いはなく、県産果実もより消費者に好まれるようなお一層の栽培、流通技術の改善努力が必要になってくるであろう。

要 約

1987年7月に米国から輸入されたサクランボと山梨県産サクランボを栄養化学的成分組成と5℃と20℃に貯蔵した時の貯蔵性の面から比較検討し、併せて残留農薬及

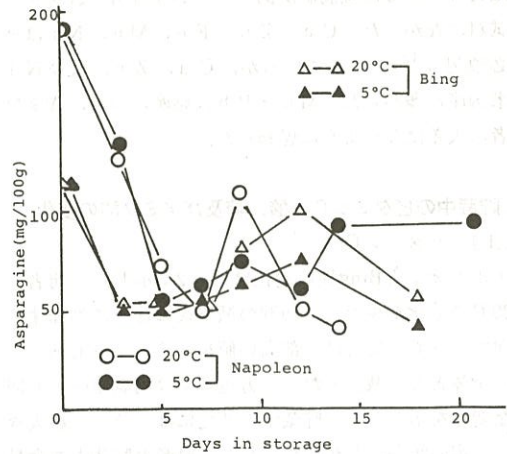


Fig.5 Changes in asparagine content of 'Napoleon' and 'Bing' cherries during storage at 5°C and 20°C

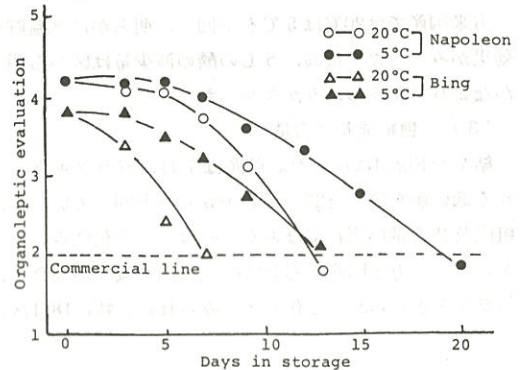


Fig.6 Organoleptic evaluation of 'Napoleon' and 'Bing' cherries during storage at 5°C and 20°C

5:very likable, 4:likable, 3:normal, 2:Limit of commercial quality, 1:spoiled.

び微量元素の調査を実施した。

- 1) ビタミンAとビタミンCは、県産がそれぞれ平均で50.8 μ g/100g、6.5mg/100gで、米国産の約1.8倍及び2倍であった。有機酸はいずれもそのほとんどがリンゴ酸で、県産が平均で0.21%上回った。
- 2) 糖組成はいずれもSucrose, Glucose, Fructose, Sorbitolで、県産と米国産の差異はほとんどみられなかった。遊離アミノ酸はアスパラギンがほとんどで、次いで、グルタミン酸であった。アミノ酸量は県産が多かった。
- 3) 残留農薬は有機塩素系及び有機りん系のいずれも基準値を越えるものはなかった。微量元素は有害元素であるPbが県産に多く、必須元素であるCu, Zn, Niは米国産に、Mnは県産に多かった。
- 4) 貯蔵中に酸、遊離アミノ酸は減少したが、糖は組成

及び含量とも大きな変化はなかった。ビタミンCも全体としては減少の傾向であった。貯蔵温度は米国産の5℃に酸の減少抑制がみられたほかは、減少速度に若干の差異が認められた程度で、5℃と20℃に明らかな成分変化の差異はみられなかった。

5) 果実の官能評価は県産が高く、貯蔵性も優れていた。米国産は品質のパラツキが多く、酸と糖のバランスに欠けるものがみられた。

最後に分析に協力していただいた当研究所 小林 裕 研究員 (現厚生部環境衛生課)、同山田一朗研究員、終始激励を賜った笠井和平所長に感謝します。

文 献

- 1) 日本経済新聞, 1987年7月16日号(社説)
- 2) 日本食品工業学会食品分析法編集委員会編: 食品分析法, 441, 光琳(1982)
- 3) 日本果汁協会: 果汁・果実飲料事典, 452, 朝倉書店(1972)

- 4) 小宮山美弘, 原川 守, 辻 政雄: 日食工誌, 32, 522~529 (1985)
- 5) 厚生省生活衛生局食品化学課編: 残留農薬分析法 Draft, 4, 22, (社)日本食品衛生協会(1986)
- 6) 日本薬学会編: 衛生試験法注解, 47, 金原出版(1980)
- 7) 科学技術庁資源調査会編: 四訂日本食品標準成分表, 236, 大蔵省印刷局(1982)
- 8) 森 健, 村岡信雄, 蓆 花雄: 日食工誌, 14, 187~192 (1967)
- 9) 川俣恵利: 東京農試報, 10, 53~67 (1976)
- 10) 小宮山美弘, 原川 守, 辻 政雄: 山梨食工指報, 18, 23~31 (1986)
- 11) (社)日本食品衛生学会編(食品添加物等規格基準): 食衛誌, 29, 68~71 (1988)
- 12) 野見山一生: 食糧とバイオサイエンス予稿集46~48, 第2回「大学と科学」公開シンポジウム組織委員会(1988)
- 13) 伊庭慶昭, 垣内典夫, 福田博之, 荒木忠治: 果実の成熟と貯蔵, 230~233, 養賢堂(1985)