ギンナンの貯蔵中における成分変化

岩崎満里子, 原田 禄郎

相模女子大学食物学科

Changes in Components during Storage of Ginkgo Nuts

Mariko IWASAKI and Rokuro HARADA

Department of Food Science, Sagami Women's University, Sagamihara, 228

Nippon Eiyō Shokuryō Gakkaishi (*J. Jpn. Soc. Nutr. Food Sci.*) 37, 373~376 (1984)

The qualities of ginkgo nuts stored at room temperature in general deteriorate gradually and consequently the cookability of the nuts is lost in a year. There has not been reported about the mechanism underlying the loss of cookability depending on storage time and conditions. In this work, changes in components of ginkgo nuts during storage under different conditions were studied and storage conditions essential for the preservation of the good qualities were determined.

Ginkgo nuts were stored for 6 months under five different conditions of temperature, relative humidity and air oxidation state. Moisture, total lipid, crude fiber, ash, crude protein and SH group were determined after 2, 4 and 6 months of storage.

After 6 months, the qualities of almost all nuts under two conditions of low temperature were preserved on the satisfactory state, however more than 80% of the nuts stored under three conditions of high temperature deteriorated.

The remarkable decrease of SH groups and moisture and a somewhat decrease of total lipids in the deteriorated nuts show that the deterioration is due to the cross-linking on proteins, the oxidation of lipids and the dehydration.

The chemical changes under different storage conditions show that the storage temperature is the most critical parameter, but the relative humidity and the air oxidation are not so significant for the deterioration.

Consequently low temperature is essential for the preservation of the good qualities of ginkgo nuts.

(Received November 4, 1983)

ギンナンは日本料理あるいは中国料理の材料として広く利用されるが、ふつうイチョウの雌株から11月ごろ収穫し、水に浸し外種皮を除去した後、乾燥して貯蔵し

た物を使用する。しかし貯蔵期間が夏期を越す場合、しだいに硬化変質して使用に耐えない状態になる。このような現象はふつう食用にする他の堅果ではあまり認められないが、乾燥した豆類を室温で長期間保存する場合、調理の際に軟化しにくくなることはよく知られている。ギンナンは豆類と異なり堅い殻で覆われているにもかかわらず、ギンナンにおける劣化は豆類の劣化よりもはなはだしく、煮ても軟らかくならない状態、あるいはさらに粉々の状態にまで変化する。

ギンナンの貯蔵中に起こる劣化において、その成分がどのように変化するかについて従来検討が行なわれていないが、豆類の劣化については種々の研究が行なわれていて^{1)~5)}、その劣化の原因はおもにシステイン残基の酸化によるタンパク質の変質によるものと考えられている。しかし豆類も10%以下の水分含量まで乾燥し、8℃以下の低温で低湿度の条件下で貯蔵する場合には劣化が少ないことが報告されている⁴⁾。

ギンナンと豆類の成分組成を比較すると、ギンナンは豆類よりも炭水化物が多く、タンパク質が少ない。また貯蔵の際は豆類と異なって、殻を付けた半乾燥の状態では貯蔵されるので内部の仁の水分含量がかなり多い。そこでギンナンの場合にもその劣化のおもな原因が豆類と同様タンパク質の変質にあるものか、あるいは他の成分の変化にあるものかを知るために、温度、相対湿度および空気による酸化状態の異なる五つの条件の下で6か月間ギンナンを貯蔵し、その間2か月ごとに水分、脂質、粗繊維、灰分、粗タンパク質およびタンパク質中のシステイン残基の手掛りであるSH基の量を測定し、これらの成分が貯蔵中にどのように変化するかを調べ、ギンナン劣化の原因を探るとともに、ギンナンの劣化を抑える貯蔵条件の探索を目的として検討を行なった。

実 験 法

1. 試 料

本学校庭にあるイチョウから1981年11月落下した種子を拾い集め、水に数日浸してから肉厚の外種皮を除き、堅果を洗浄後、日陰で乾燥した後、ポリエチレン製の瓶に入れ、冷蔵庫内(5±2℃)に保存したものを試料とした。

2. 貯 蔵 条 件

冷蔵庫内に4月末まで保存しておいたギンナンを五つの部分に分け、そのおのおのをそれぞれ次のAからEの五つの条件の下で5月初旬から10月下旬まで6か月間貯蔵した。

(A) 布製の袋に入れ、冷蔵庫内(5±2℃、相対湿度56~58%)に放置：低温低湿開放条件。

(B) 蓋付き瓶に入れ冷蔵庫内(5±2℃)に放置：低温

密閉条件。

(C) 布製の袋に入れ、室内 (20~32°C, 平均 25°C, 相対湿度 65~78%) に放置: 自然の温度および湿度開放条件。

(D) 蓋付き瓶に入れ室内 (20~32°C, 平均 25°C) に放置: 室温密閉条件。

(E) 恒温槽 (37°C) 内に硫酸デシケーター (相対湿度 75%) を入れ、その中のビーカー内に放置: 高温高湿条件。

3. 化学成分定量

4 月末, 6 月末, 8 月末および 10 月末にそれぞれの条件で貯蔵されていたギンナンの一部を取り出し、堅い中種皮と薄い内種皮を除き、10 g 以上の仁を乳鉢で粉碎混合した後、3 検体を採取して分析し、その平均値を測定値とした。

1) 水分 試料約 10 g を採取し A.O.A.C. (1980 年) の凍結乾燥法⁶⁾により測定した。

2) 総脂質 A.O.A.C. (1980 年)⁶⁾の次の方法によった。200 ml 蓋付き遠心沈殿管に粉碎試料 5 g を秤り取り、これに 70% エタノール 15 ml を加えて蓋をし、75~80°C の湯浴中で 15 分間加熱後、27 ml エタノールを加え、蓋をして激しく 2 分間振とうした。

冷却後 45 ml のエーテルを加え、蓋をして 5 分間激しく振とうし、遠心分離後、上澄液を 200 ml ナス型フラスコに移し、残渣を 7 ml のエーテルで 3 回抽出し、抽出液をさきの上澄液と合わせ、溶媒を減圧で留去した。残留物に 15 ml のクロロホルムを加え、不溶物を濾去し、残渣を 5 ml のクロロホルムで洗い、濾液を洗液と合わせて 50 ml ナス型フラスコに入れ、溶媒を留去して、残留物を総脂質とした。さきに測定した水分量と、ここで得られた総脂質量とから乾燥試料 100 g 当たりの総脂質量を計算した。

3) 粗タンパク質 凍結乾燥試料 0.4 g から A.O.A.C. (1980 年) のマイクロケルダール法⁶⁾により全窒素量を測定し、窒素タンパク質換算係数を 5.30 として乾燥試料中の粗タンパク質量を計算した。

4) 粗繊維 凍結乾燥試料をソックスレー抽出器を用い、エーテルで脱脂後、約 2 g を秤り取り A.O.A.C. (1980 年) 法⁶⁾により測定した。

5) 灰分 凍結乾燥試料約 2 g を秤り取り、A.O.A.C. (1980 年) 法⁶⁾により測定した。

6) SH 基 エルマン法を改良した方法⁷⁾により、次のように測定した。10 ml のメスフラスコによく粉碎した凍結乾燥試料 0.5 g を秤り取り、これに 0.2 M トリスバッファー (pH 8.2) 1.5 ml と、0.01 M DTNB [5,5'-ジチオビス (2-ニトロ安息香酸) 東京化成製] 試薬水溶液 0.1 ml を加えた後、水を加えて 10 ml とし

た。対照として DTNB 試薬を含まないブランク溶液をつくり、両者をそれぞれ 15 分間振とうした後、日立分光光度計 101 型を用い、波長 412 nm でそれぞれの吸光度を測定し、分子吸光係数を 13,100 として乾燥試料 100 g 当たりの SH 基 (mol) を計算した。

7) 糖質 乾燥試料から総脂質、粗タンパク質、粗繊維および灰分を差し引いた残りを糖質とした。

実験結果

五つの条件下で 6 か月間貯蔵したギンナンを調べると A, B の条件、すなわち冷蔵庫内で開放のまま、あるいは瓶に入れて低温で貯蔵したギンナンには、6 か月後硬化したものが 10% 以下と少なかったが、E の条件、すなわち高温高湿で貯蔵したものでは、3 か月後ごろからブヨブヨしたものが現われ、しだいに硬化が進み、6 か月後には 90% が硬化変質した。

また C の条件、すなわち室温開放貯蔵では 4 か月目ごろから硬化物が現われ、6 か月後には 85% が硬化した。

D の条件、すなわち室温密閉条件では高温高湿条件と同様ブヨブヨの状態になった後、しだいに硬化し、6 か月後 80% が硬化した。

C, D および E の条件下では、6 か月間の貯蔵により硬化したギンナンをさらに長期間貯蔵すれば劣化の状態はさらに進み、内種皮内の仁の部分が粉々にまで変化する。

6 か月の貯蔵期間中における各条件下での水分量の変化を Table 1 に示した。また総脂質量および粗タンパク質量の変化を Table 2, 粗繊維および灰分量の変化を Table 3 に、SH 基量の変化を Table 4 に示した。

考 察

Table 1 に示された水分量の 8 月末までの変化を見ると、低温で保存した A および B の条件下では、ギンナンの水分の減少は小さく、高温で保存した E の条件下では水分の減少が著しい。また室温開放の C 条件下では中程度で、室温密閉の D 条件下では水分の減少は小さい。しかし、室温開放および高温下での貯蔵で 10 月末までに硬化変質したギンナンは、いずれも水分含量が非常に少なくなっている。このような結果から考えると、周囲の相対湿度はギンナンの劣化速度に大きな影響を与えないが、温度が室温以上であると空気との接触の大小にそれほどかわりなく硬化が進み、硬化したものの水分量が著しく減少していることがわかる。

Table 2 および Table 3 に示された粗タンパク質量と灰分量には、A~E のいずれの条件下でも、6 か月後大きな変化は認められない。しかし脂質は室温および高温のとき、多少減少が認められる。これは脂質部分中のア

Table 1. Changes of moisture during 6 months of storage under five different conditions.

Storage conditions		Moisture in raw sample (%)			
Container	Mean temperature and relative humidity	Storage time (month)			
		0	2	4	6
A Fiber bag in a refrigerator	5°C, 56-58%	57.8	56.2	52.5	49.5
B Glass sealed bottle in a refrigerator	5°C	57.8	56.6	55.6	54.9
C Fiber bag in a refrigerator	25°C, 65-78%	57.8	49.8	43.4 (12.9)*	9.9*
D Glass sealed bottle in a laboratory	25°C	57.8	56.4	54.9	20.5*
E Desiccator in an incubator	37°C, 75%	57.8	40.4	27.6 (16.7)*	16.1*

* Deteriorated nuts.

Table 2. Changes of total lipid and crude protein during 6 months of storage under five different conditions.

Storage conditions**	Total lipid in dry sample (%)				Crude protein in dry sample (%)			
	Storage time (month)				Storage time (month)			
	0	2	4	6	0	2	4	6
A	5.5	3.6	2.9	2.8	11.6	11.2	10.9	11.0
B	5.5	4.8	3.9	3.5	11.6	11.6	11.0	10.8
C	5.5	3.3	2.7	2.0*	11.6	10.5	10.0	10.4*
D	5.5	4.1	2.9	2.2*	11.6	10.9	10.8	10.5*
E	5.5	2.4	2.0	2.0*	11.6	10.5	10.5	10.0*

* Deteriorated nuts.

** Storage conditions of A-E are the same as those in Table 1.

Table 3. Changes of crude fiber and ash during 6 months of storage under five different conditions.

Storage conditions**	Crude fiber in dry sample (%)				Ash in dry sample (%)			
	Storage time (month)				Storage time (month)			
	0	2	4	6	0	2	4	6
A	1.6	1.4	1.4	1.3	2.9	3.0	3.1	3.0
B	1.6	1.5	1.4	1.4	2.9	2.9	3.0	3.0
C	1.6	1.5	1.2	0.9*	2.9	2.8	3.1	3.0*
D	1.6	1.5	1.3	1.0*	2.9	3.2	3.0	2.9*
E	1.6	1.1	0.9*	0.6*	2.9	3.0	3.1*	3.0*

* Deteriorated nuts.

** Storage conditions of A-E are the same as those in Table 1.

ルコールに可溶でクロロホルムに不溶の粘稠物質が増加したため、高い温度下では脂質の一部が酸化されて、粘稠物質に変わったものと考えられる。

タンパク質中の SH 基の存在はシステイン残基に基づくもので、SH 基の量が減少するのは、SH 基が酸化され、ジスルフィド結合 (-S-S-) が形成され、タンパク

質が網状化されるためと考えられる。Table 4 に示された SH 基の変化を見ると、ギンナンを低温で、とくに容器中で貯蔵する場合に SH 基の減少量が小さく、貯蔵温度が高いほど SH 基の減少が速やかであることがわかる。そして SH 基の場合も相対湿度はその減少速度に大きな影響を与えることがなく、また試料と空気との接触

Table 4. Changes of SH groups during 6 months of storage under five different conditions.

Storage conditions**	SH group ($\text{mol} \times 10^{-2} / 100 \text{ g}$ of dry sample)			
	0	Storage time (month) 2	4	6
A	1.62	1.43	1.15	1.03
B	1.62	1.49	1.35	1.24
C	1.62	1.11	0.75 (0.26)*	0.16*
D	1.62	1.31	0.95 (0.31)*	0.33*
E	1.62	1.01	0.46 (0.12)*	0.09*

* Deteriorated nuts.

** Storage conditions of A-E are the same as those in Table 1.

の大小も SH の酸化にそれほど大きな差異を与えない。

Table 3 に示された粗繊維量は、室温以上の温度に開放で放置した場合、かなりの減少が認められる。しかしこの粗繊維を含め、炭水化物成分とギンナンの劣化の関係には不明な点が多く、炭水化物についてのさらに詳細な検討が必要と考えられる。

上記の各成分とギンナンの劣化との関係をまとめると、最も大きな成分の変化は、SH 基の減少および水分の減少であり、脂質および粗繊維も多少減少する。そしてこれら成分の変化は、ギンナンの貯蔵期間中における劣化がタンパク質の網状化、脱水および脂質の酸化などによるものであることを示している。しかし炭水化物の変化との関連には不明な点が残る。

これら成分変化を起こす貯蔵条件として、温度、相対湿度および空気に対する接触の大小の三つの条件を考えると、最も大きな影響を与えるものは温度であって、相対湿度は影響がなく、空気との接触の大小もそれほど大きい影響を与えないことがわかった。

豆類の劣化の場合、貯蔵時の相対湿度の大小も、劣化速度にかなり大きな影響を与えるが、ギンナンの場合、相対湿度がその劣化にそれほど大きな影響を与えないのは、豆類が十分乾燥した水分含量の少ない状態で貯蔵されるのに対し、ギンナンのかなり多くの水分を含む状態で貯蔵されるためであると考えられる。また空気との接触の大小の影響が小さいのはギンナンの殻で覆われた状態で貯蔵されるためと思われるので、結局は酸化酵素の活性に影響をもつ温度がいちばん大きな劣化因子となっていると考えられる。

したがって、ギンナンを貯蔵する場合、長期間良好な状態を保つためには、低温で貯蔵することが最も重要であり、水分の喪失と空気酸化を抑えるために、密閉容器に入れておくことも有効であると考えられる。

要 約

ギンナンを長期間室温で貯蔵する際起こる品質の劣化は、その成分のいかなる変化に基づくものか、またその結果から考えて、ギンナンの劣化を抑え、良好な品質を永く保つには、いかなる条件で貯蔵すべきかを知るために、A：低温、低温下で開放、B：低温下で密閉、C：自然の温度および湿度下で開放、D：室温下で密閉、E：高温高湿度下で開放の五つの条件でギンナンを5月初旬から10月下旬までの6か月間貯蔵し、その間2か月ごとに水分、総脂質、粗繊維、灰分、粗タンパク質およびSH基量を測定した。

その結果、AおよびB条件下に貯蔵したものは6か月後、その約90%が硬化することなく、見掛け上変質しなかったが、C、DおよびEの条件下に貯蔵したものは、その80%以上が硬化した。

変質した物の分析値には、SHおよび水分における大きな減少と、総脂質および粗繊維におけるいくぶんかの減少が認められた。これら成分の変化は、ギンナンの貯蔵期間中における劣化が、タンパク質の網状化、脱水および脂質の酸化などによることを示しており、炭水化物の変化との関係は不明な点が残るが、ギンナンの劣化の速さに最も大きな影響を与えるものは、貯蔵中における温度で、相対湿度および空気との接触の多少は大きな影響を与えないと考えられた。

したがってギンナンの品質を長期間良好な状態を保つためには、低温で貯蔵することが最も重要である。

文 献

- 1) Antunes, P.L. and Sgarbieri, V.C.: *J. Food Sci.*, **44**, 1703 (1979)
- 2) Evans, R.J., Bauer, D.H., Sisak, K.A. and Ann Ryan, P.: *J. Agric. Food Chem.*, **22**, 130 (1974)
- 3) Molina, M.R., Fuente, F. and Bressani, R.: *J. Food Sci.*, **40**, 587 (1975)
- 4) Burr, H.K., Kon, S. and Morris, H.J.: *Food Technol. (Chicago)*, **22**, 336 (1968)
- 5) Morris, H.J. and Wood, E.R.: *Food Technol. (Chicago)*, **10**, 225 (1956)
- 6) A.O.A.C.: *Official Methods of Analysis*, 13th Ed. (1980), Association of Official Analytical Chemists (Washington, D.C.)
- 7) Sedlack, J. and Lindsay, R.H.: *Anal. Biochem.*, **25**, 192 (1968)

(昭和58年11月4日受理)