

# 市販テウチグルミの酸価および過酸化物価の経日変化について

古 内 幸 雄 ・ 牛 越 静 子

クルミ (walnut) には、山野に自生するオニクルミ、ヒメクルミのほか、栽培種としてペルシャグルミ (*J. regia* Linn), テウチグルミ (*J. orientalis* D O D E) があり、テウチグルミはわが国に徳川中期に輸入され、以来広く栽培されている。オニクルミ、ヒメクルミなどの野生種は、果実を採取して果肉を腐らせ、中の核を洗いとるが、この殻は割れにくくかなり強く打ち割って中の仁をとり出す。また、可食部も25%位で少ない。これに対して栽培種は殻も割れやすく、可食部も約40%と多

い。長野県は、昔からクルミの栽培が盛んでペルシャ系 (明治以降導入された欧米品種のフランケット、ユーレカ、サンノーゼマエット、コンコード、チェース、プランセチアなど) に在来のテウチグルミを自然交配した間生種、シナノ改良グルミの生産が多く、県下でも小県部東部町を中心とする東信地方は、クルミ栽培に適した冷涼夏乾地帯で品種優良なシナノグルミの主産地である。

クルミの主成分は、脂肪とタンパク質であり表1にその成分組成を示した。

表1 乾果類の成分 (%)

	水 分	タンパク質	脂 質	糖 質	纖 維	灰 分
手打クルミ Walnut	4.9	17~25	60~67	8.3	2.2	1.9
オニクルミ	5~7	24~29	53~60	4~6	1.5~2.2	2~3
ヒメクルミ	5.6	22.2	64.0	4.8	1.4	1.9
ペ カ ン Pecan	3.5	11.5	70.0	11.5	2.0	1.5
カ シ ュ ウ Cashewnut	4~6	19~21	45~49	26.0	1~2	2.5
アーモンド Almond	4~6	19~22	53~57	14.0	2~3	2.0
ヘーゼル Hazelnut, Filbert	6~7	12~14	55~61	17~19	3~4	2.5

表2 クルミ油の脂肪酸組成 (%)

パルミチン酸 16:0	ステアリン酸 18:0	オレイン酸 18:1	リノール酸 18:2	リノレン酸 18:3
8	3	15	61	12

日本油化学協会編：油脂化学便覧P. 8丸善(1976)

中でもクルミ類の油は、表2に示す通り、オレイン酸、リノール酸およびリノレン酸の多い良質の乾性油である。タンパク質もグルテリンがその約60%を占め、アミノ酸組成は、ほかの植物種実類に比べ良好なほうで、シロネズミによる成長価はカゼインよりやゝすぐれている<sup>2)</sup> としての報告もある。クルミの利用範囲は非常に多く、サラダ、ビールのつまみ、クルミあえ、クルミしるこなどのほか、和洋菓子類のアクセサリ、コーヒーやココアなどに添えあめ、渋皮の渋味とともに味わうなど今後一層利用の道がふえることが予想される。しかし、表1に

岩田久敬著 食品化学各論 P130 養賢堂(昭40)より

示したように、クルミ類の油脂含有量は60数%にも及びかつ乾性油であることから、長期の保存に際しては油の変敗 (酸敗) による品質の低下が懸念される。著者らは、市販のテウチグルミを使い、その保存性について、油脂の変敗の程度から検討した。油脂の酸化の程度を測定する方法として種々提案されているが、ここでは、酸価 (以下 A. V) および過酸化物価 (以下 P. O. V) をその指標とした。また、対照として、クルミ糖とサラダオイル (いずれも市販品) を選び、平行して実験を行ない、若干の知見を得たので報告する。

## 実験方法

### 1 供試試料

テウチグルミ：長野市内のスーパー店より購入したものを使用した。収穫年月および生産地は不明。

クルミ糖：長野市内のデパートで土産用として市販されているクルミの砂糖衣あえ製品である。製造年月日は

昭和53年6月5日。

サラダオイル：味の素（株）製。（昭和53年1月14日製造）

## 2 保存条件および試験期間

保存条件：テウチグルミは、殻をつけたままのもの（以下非破砕果クルミ）と、殻を破砕して仁をとり出したもの（以下破砕果クルミ）について、クルミ糖は、直接空気によれる状態で、下記の保存条件に分けて試験に供した。

サラダオイルは、購入時の褐色ビンに入れたまま直射日光の入らない実験台上の日陰の場所に保存した。

① 直射日光下に放置したもの：実験室内の直射日光のあたる南側の机上に試料をさらした。この時の温度変化は、表3に示した。

② 20°C暗所保存：電子冷却恒温器（小松エレクトロニクス（株）製クールニクスエアーCTG-520型）を用い、器内の温度を20°C±0.1°Cに保った。

③ 冷蔵庫内保存：10°C以下の冷蔵庫内で保存。

表3 実験期間中の室内の気温の変化

期	間	最高室温 の平均	最低室温 の平均	最高室温	最低室温
53.	7.10~7.20	31.4	27.2	33.0	26.0
	7.21~7.31	32.6	29.7	34.0	28.0
	8.1~8.10	34.6	29.4	42.0	27.8
	8.11~8.20	36.9	33.8	40.0	27.8
	8.21~8.31	36.0	28.1	41.0	25.0
	9.1~9.10	33.2	24.1	39.0	23.0
	9.11~9.20	33.2	23.5	39.0	22.2
	9.21~9.30	28.4	22.1	34.6	21.0
	10.1~10.8	30.5	19.9	36.2	18.8

試験期間：昭和53年7月10日～10月8日。なお、この間の室内の湿度（自記毛髪湿度計による）は47～70%であった。

## 3 脂質の抽出

菓子指導要領（昭和52年11月16日環食第248号）<sup>4)</sup>に定める方法に準じて脂質を抽出した。すなわち、試料の必要量（A.VおよびP.O.Vの試験を行なうに必要な脂質量が得られるに適当な量）をとり、これを乳鉢にて粉碎して三角フラスコに入れ、試料が浸る程度に精製エーテル<sup>注1)</sup>を加える。これにゴム栓を付した後、暗所でときどき振り混ぜながら約2時間放置したのち、検体の固形物が流入しないように口紙を用いてろ過し、さらにフラス

コ中の検体に精製エーテルを先の約半量を加えて振り混ぜた後、同じ口紙を用いてろ過した。このろ過した両液を分液ロートに移し、ろ過した液の約2分の1～3分の1容量の水で洗い水層をすてる。この操作を2回くりかえしたのち、エーテル層を分取した。分取したエーテル層を無水硫酸ナトリウムで脱水した後、水温40°C以下の水浴上で減圧下<sup>注2)</sup>にエーテルを完全に除去し、脂質を得た。この脂質は、共栓三角フラスコに入れ、窒素ガスを置換後冷蔵庫内に保存した。

（注1） 精製エーテル：関東化学（株）製および、同仁薬化学研究所製の油脂試験用精製エーテルを使用した。

（注2） ロータリー・エバポレーター（ヤマトRE45型）を使用して、減圧下にエーテルを除去した。

サラダオイルは、そのままA.VおよびP.O.Vの試験に供した。

## 4 A.VおよびP.O.Vの測定

A.VおよびP.O.Vの測定は、日本油化学協会基準油脂分析試験法によった。

### 実験結果および考察

#### 1. 抽出脂質の色調、臭気などの変化

非破砕果グルミおよび破砕果グルミの脂質は、保存条件のいかんを問わず、保存期間の全期間にわたって透明な淡黄色であった。しかし、直射日光下におかれた非破砕果グルミでは、殻に亀裂が入ったものが、保存日数が多くなるにつれ増加する傾向がみられ、これは、クルミ果の乾燥度が高まったためと思われる。又、同じ直射日光下に保存した破砕果グルミでは、渋皮が次第に褐色化を強め、抽出脂質は、40日を過ぎた頃より、変敗臭が感じられるようになった。20°C暗所保存の試料は、恒温器が送風循環式のためか、器内の湿度が高く、試験終了時の各試料の水分含量は、他の保存条件のものに比べかなり高く（表4）、後述するように、脂質の酸価にかなり大きな影響を与えたと考えられる。とくに破砕果グルミでは、実験開始後30日目頃より発カビが認められ、水分とともに酸価を上昇させる大きな要因となったと考えられる。種実類の保存に際しては、湿度の低い場所が適当であることを再認識した。一方、クルミ糖の抽出脂質は、かなり高濃度の砂糖が使われているためか、実験開始時点で既に橙黄色をなし、とくに直射日光下におかれたものは、保存日数が多くなるにつれ褐色化が進み、かつ40日目頃よりかなり強い変敗臭が感じられるようになった。

表4 供試試料の水分含量 (%)

保存条件	試料 非破碎果 クルミ	破碎果 クルミ	クルミ糖
直射日光下	2.98	2.88	1.40
20°C 暗所	4.74	4.97	4.96
冷蔵	2.57	2.97	1.42

## 2 A.Vの経日変化

図1, 図2および図3にその結果を示した。

図1 非破碎果クルミ A.Vの経日変化

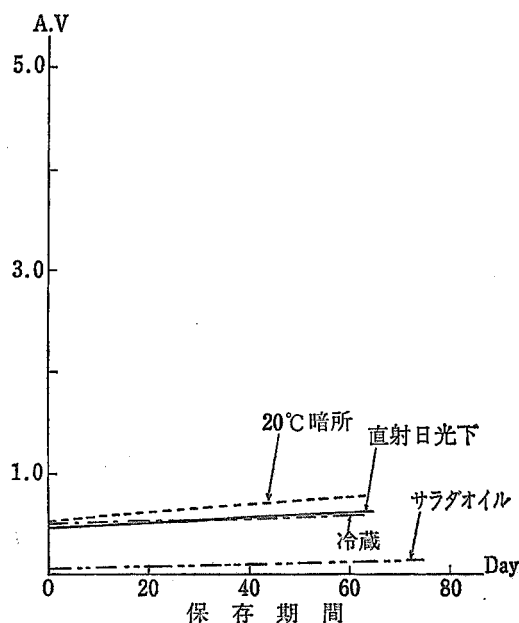


図2 破碎果クルミのA.Vの経日変化

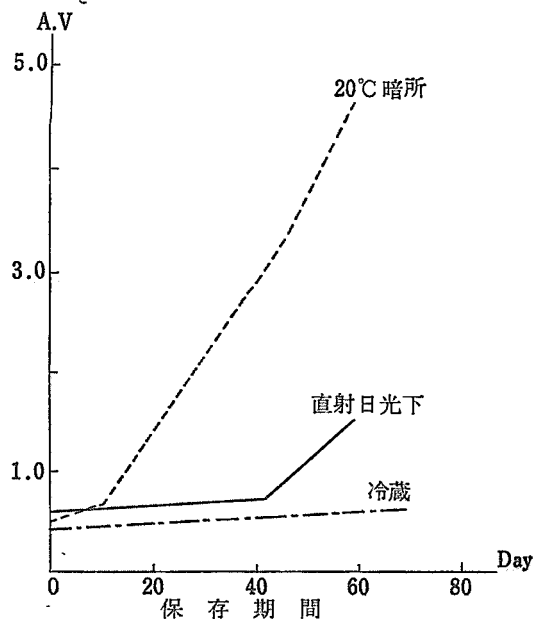
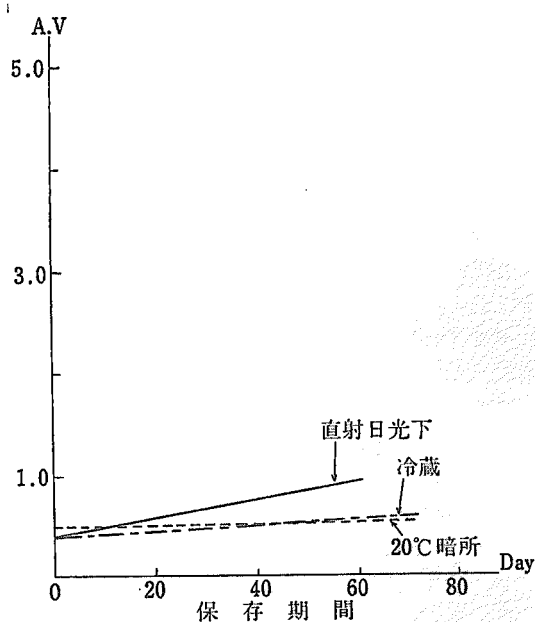


図3 クルミ糖の経日変化



非破碎果クルミでは、保存条件にかかわらず、A.V. にはほとんど大きな変化はみられず、特に冷蔵庫内保存のものは、表5にも示した通り、非常に安定していた。

表5 A.V およびP.O.Vの1日あたりの平均上昇率

			1日あたりの上昇率(%)	
			A.V	P.O.V
テウチグ	非破碎果	直射日光下	0.4	1.2
		20°C 暗所	0.8	0.4
		冷蔵	0.0	1.0
グ	破碎果	直射日光下	2.5	25.2
		20°C 暗所	13.9	1.0
		冷蔵	0.4	1.4
クルミ糖		直射日光下	2.2	11.4
		20°C 暗所	0.2	0.8
		冷蔵	0.4	0.3
サラダオイル	室内		0.6	1.7

たゞ、20°C暗所保存のものでは、前記の様に、水分含量が高かったためか、他の条件のものより幾分上昇する傾向がみられた。直射日光下に保存したものは、予想に反してA.V.の変化は少なく、これは殻によって油脂の酸化促進因子である空気や日光をかなりの程度阻止したためと考えられる。殻を破碎しない限りかなり長期の保存に耐え、救済食品として昔から重宝されてきたゆえん

と思われる。一方、破碎果グルミのA. Vは、冷蔵保存のものは、非破碎果グルミとほぼ同程度の安定性を示したが、直射日光下に保存したものは、40日を過ぎて急激に上昇した。又、20°C暗所保存のものは、水分含量が多く、保存中の発熱によるA. Vの上昇と、カビの発生がみられたことから、カビのリパーゼによる油脂の加水分解が急激に進んだためか、10日目を超えてA. Vの急上昇がみられた。クルミ糖では、一般にA. Vの上昇は少なく(図3、表5)、直射日光下のものに幾分、上昇傾向がみられただけで、低温・暗所保存が変質防止の上で大きな効果を発揮することが知られた。サラダオイルは、製造年月日が比較的新らしかったせいから、図1で示した通り、約70日間の保存で僅か上昇したに過ぎない(購入時 A. V : 0.07)。

なお、試験開始時のテウチグルミのA. Vは0.4~0.6、昭和53年9月中旬採取した新鮮テウチグルミは0.15であった。

### 3 P. O. Vの変化

前記の新鮮テウチグルミのP. O. Vはほぼ0であったのに対し、供試試料のテウチグルミのそれは、購入時点で1.0~1.1であった。また、クルミ糖のP. O. Vは、製造年月日が、実験開始の約1か月前であったにもかかわらず、16.4とかなり高い値を示し、収穫後かなり時間を経過したものを使用したためか、又は、加工製造過程に於て酸化が進んだためと考えられる。

図4 非破碎果クルミのP. O. Vの経日変化

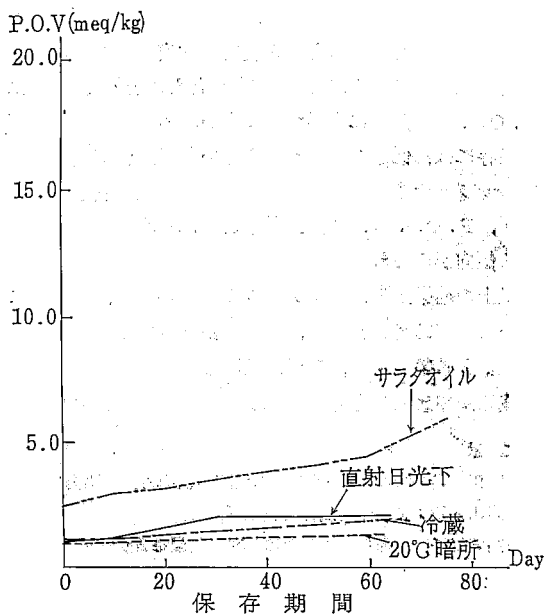


図5 破碎果クルミのP. O. Vの経日変化

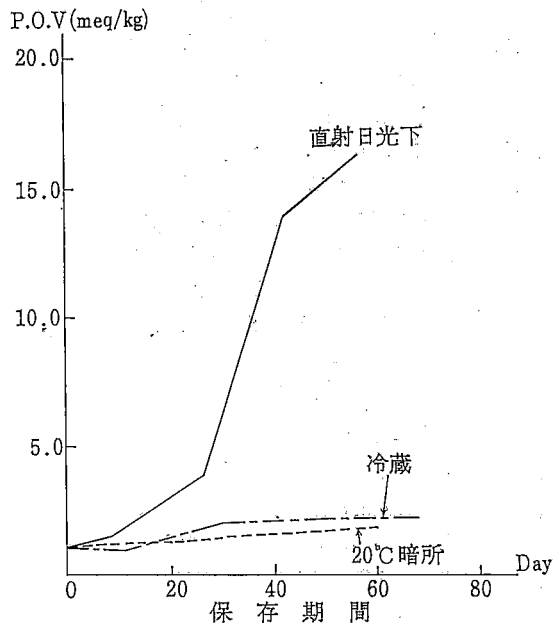
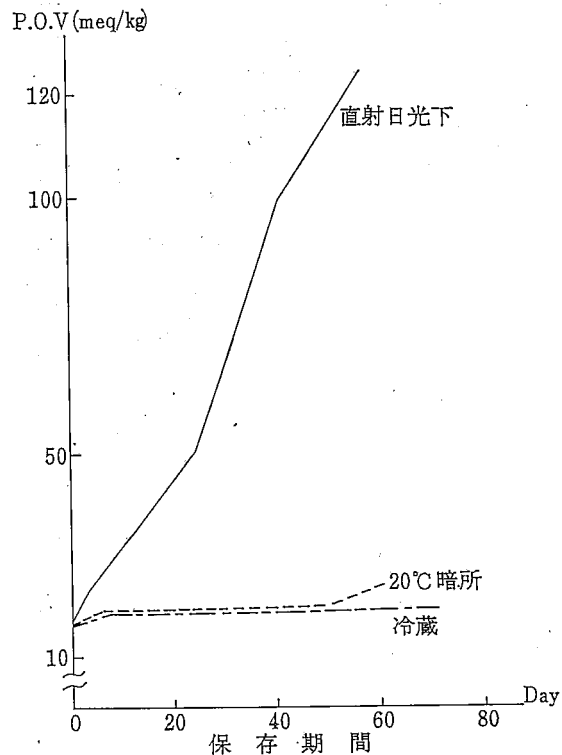


図6 クルミ糖のP. O. Vの経日変化



A. Vが単独では、必ずしも油脂の酸化の程度を判定する指標となりにくいのに対し、P. O. Vは、カルボニル価、TBA値(チオバルビツール酸値)とならんで、

油脂の酸化程度の測定法として広く利用される。図4および表5にみられる通り、非破碎果グルミのP. O. Vは、A. V同様、保存条件にかかわらず、それほど大きな変化はみられなかった。たゞ、直射日光下のものでは、他の条件下のものより幾分上昇率が高い傾向がみられたが、約60日目ではP. O. V 2.0という値は、変質の程度としてはそう大きなものではないと考えられる。破碎果グルミでは、図5に示した通り、20°C 暗所および冷蔵保存のものが、ごく僅かしか上昇しないのに対し、直射日光下に保存したものは、油脂の酸化促進因子の影響を強く受けたため、早くも試験開始8日目頃より次第に上昇し始め、25日目頃に至っては、かなり急激に上昇した。油脂の酸化速度は、温度と密接な関連があり、温度10°C上昇するごとに約2倍となる<sup>7)</sup>ことが知られている。又、食品構成々分も油脂の酸化に影響をもち、後藤<sup>8), 9)</sup>らは、デンプンが促進的に作用し、タンパク質が抑制的に作用することを明らかにしている。クルミは、表1に示した様に、タンパク質含量が高く(約20%)、クルミ脂質の酸化防止にかなり大きな役割を果していると考えられる。クルミ糖のP. O. Vの変化は、破碎果グルミとはほぼ同じ傾向にあり、20°C 暗所および冷蔵庫内保存ではかなり安定であるが、直射日光下では、かなり急激に上昇した。試験開始後25日目ではP. O. Vは、菓子指導要領という「菓子は、その製品中に含まれる油脂の酸価が5をこえ、または、過酸化価が50を越えるものであってはならない」とする50に達し、商品価値はいちじるしく低下することとなる。クルミ糖の粗脂肪含有量は約20%であることを考えると、その保存にあたっては、できるだけ低温下に、又は遮光できる包装材料を使用することが望ましいと思われる。クルミ糖には、かなり高濃度のショ糖が使われているが、一般に糖濃度が高いほど油脂の酸化速度が速くなる<sup>10)</sup>といわれ、保存には十分配慮が必要と考えられる。

サラダオイルでは、A. Vの変化がほとんど進行しなかったのに対し、P. O. Vは、開栓直後に既に2.3とクルミ脂質よりかなり大きい値を示し、その上昇率も大きい傾向がみられた。缶につめた食用油などは、そのまゝの状態<sup>11)</sup>で放置しても10日前まで増加するともいわれ、とくに開栓後は、保存に十分留意する必要がある。

## 要 約

長野県の特産物の1つでもあり、又高脂肪・高タンパク食品として今後の消費拡大が望まれるテウチグルミの保存性について、脂質の酸化程度から検討した。対照として、クルミ糖、サラダオイルを選び比較検討した。

テウチグルミは、殻をつけたままのもの(非破碎果グルミ)と殻を破碎して仁をとり出したもの(破碎果グルミ)の2つの状態に分け、①直射日光下保存、②20°C 暗所保存、および③冷蔵庫内保存の条件下に、約60~70日間(昭和53年7月10日~10月8日)保存した。サラダオイルは実験室内(直射日光の入らない場所)でのみ保存した。脂質の酸化程度は、A. VとP. O. Vの両方で評価した。

以上の実験の結果、

① 非破碎果グルミの保存性はかなり高く、最も条件の厳しい直射日光下でもA. V、P. O. Vともに安定であった。しかし、乾燥しすぎると裂殻果が多くなる。

② 破碎果グルミのA. V

直射日光下保存では、A. Vの上昇が40日を過ぎて顕著で、脂質の酸化促進因子(空気、温度、光)の影響が、はっきりあらわれた。

冷蔵庫内保存では、かなり安定であるが、20°C 暗所では、恒温器の構造(送風循環式)からくる水分含量の増加と、発カビのためか10日目頃より、A. Vの急上昇がみられた。

③ 破碎果グルミのP. O. V

20°C 暗所、冷蔵庫内保存では、非常に安定であり、水分含量の増大は、P. O. Vにはそれほど大きな影響を及ぼさないと考えられる。

しかし、直射日光下におかれたものは、A. V同様、10日前後より上昇し始め、25日を過ぎて急激に上昇した。

④ クルミ糖では、A. V、P. O. Vともに、20°C 暗所、冷蔵庫内保存では、ほとんど変化せず安定であるが、直射日光下では、A. V、P. O. Vともに上昇し、特にP. O. Vは、急激に上昇する傾向がみられた。クルミ糖の保存には、低温の暗所が望ましいと思われる。

⑤ サラダオイルのA. Vは全試料中、最も安定していたが、P. O. Vは、値、上昇率ともにクルミのそれを上回る傾向がみられた。

以上の結果から、テウチグルミの保存性は、一般的に高いことが確認されたが、保存にあたっては、十分乾燥したあと破殻せずに、低温、低湿の、(できれば暗所の)貯蔵庫が望ましいと考えられる。

## 文 献

- 1) 町田 博:クルミ—つくり方の実際—農山村文化協会(1973)
- 2) 岩田久敏:食品学各論、養賢堂(1965)
- 3) 高野悦子、大西梅子:しなのの味、信濃毎日新聞社、p. 264 (1974)
- 4) 食品衛生研究、28、p. 35 (1978)
- 5) 安田耕作、福永良一郎、松井宣也:油脂製品の知識、幸書

房, p.46 (1977)

6) 太田静行:油脂食品の劣化とその防止, 幸書房, p.194 (1977)

7) // : // , p.102 ( // )

8) 後藤美代子, 白浜武人, 中川貞志郎, 柴崎一雄:日食工誌

18, p.272(1971)

9) 後藤美代子, 柴崎一雄:日食工誌18, p.277 (1971)

10) 太田静行:油脂食品の劣化とその防止, 幸書房, p.88 (1977)

11) 安田, 福永, 松井:油脂製品の知識, 幸書房, (1977)