カレー缶詰の貯蔵中における成分変化について†

永島俊夫*・小泉幸道**・山田正敏***・柳田藤治**

The Changes of Some Components in Canned Cooked
Curry during Storage

(A Study on Curry Part VII)

Toshio NAGASHIMA*, Yukimichi KOIZUMI**, Masatoshi YAMADA***
and Fujiharu YANAGIDA*** Food Processing Center, Tokyo University of Agriculture,
1-1-1 Sakuragaoka, Setagaya-ku, Tokyo 156** Department of Brewing and Fermentation, Tokyo University of
Agriculture, 1-1-1 Sakuragaoka, Setagaya-ku, Tokyo 156*** MCC Food Products Co. Ltd., 32, Fukaehamamachi,
Higashinada-ku, Kobe-shi 658

The changes in the color and the contents of free amino acids, organic acids, free fatty acids and volatile components in canned cooked curry during storage at room temperature were investigated. (1) Amounts of free amino acids, organic acids and free fatty acids decreased during the storage. It was shown that the main components decreased more rapidly than the minor components. (2) The lightness and saturation of the color of cooked curry decreased during the storage. It became darker slightly. (3) The amount of volatile components were found to decrease during storage. Low boiling point volatile components (LVC) and medium boiling point volatile components (MVC) decreased remarkably. (4) Although the color and some volatile components changed during the storage, good balance was obtained between the each component. It may be the reason why the stored cooked curry shows more delicious taste.

(Received Jul. 8, 1988)

近年、外食産業の進展と共にカレー缶詰は業務用の大型缶を中心に着実な伸びを示しており¹⁾、多くの製品が市場に出回っている。従ってその味や香りは各社各様で、消費者の嗜好性などとの関係は明らかでない。そこで筆者らは、調理済みカレー缶詰類の一般成分²⁾や脂肪酸³⁾、それにアミノ酸、有機酸⁴⁾、香気成分⁵⁾などと官能評価との関係について明らかにし、さらにカレー缶詰の製造工程中における香気成分の変化⁶⁾などについても検討を行ってきた。本報ではこれらのカレー缶詰を貯蔵した

場合の成分変化について検討を行なった。

試料および方法

1. 試料

用いた試料は、エム・シー・シー食品株式会社にて試験用に調製したビーフカレー缶詰（内面塗装，2号缶）で、これを室温にて24カ月まで保存し、その間製造直後，12カ月後および24カ月後に試験に供した。なお、試料の前処理は既報²⁾と同様に行ない、均一にしてから用い

† カレーに関する研究（第7報）（前報，文献7）

* 東京農業大学・総合農産加工実習所（〒156 世田谷区桜丘 1-1-1）

** 東京農業大学・醸造学科（〒156 世田谷区桜丘 1-1-1）

*** エム・シー・シー食品株式会社（〒658 神戸市東灘区深江浜町 32）

た.

2. 遊離アミノ酸の分析

既報⁴⁾と同様、遊離アミノ酸を抽出し、日立 KLA-5 型アミノ酸自動分析計にて測定した。

3. 有機酸の分析

既報⁴⁾と同様に抽出し、盛進製薬製 S-500 型カルボ

ン酸自動分析計にて測定した。

4. 測色

既報⁴⁾と同様に、試料を固形ペースト用セルに入れ、日本電色製 ND-K 63 型測色計にて CIE 測色法により明度、彩度、吸収波長を求めた。

5. 遊離脂肪酸の分析

Table 1 The Changes of free amino acid composition in the canned cooked curry during storage

	Storage period (month)					
	0		12		24	
	mg/100g	%	mg/100g	%	mg/100g	%
Try	2.6	1.6	2.3	1.6	1.2	1.1
Lys	5.7	3.4	6.3	4.4	3.5	3.2
His	1.2	0.7	1.9	1.3	1.3	1.2
Arg	11.8	7.0	12.1	8.4	9.7	8.8
Asp	11.7	6.9	9.9	6.8	7.0	6.4
Thr	3.4	2.0	2.4	1.7	1.8	1.6
Ser	10.3	6.1	8.2	5.7	6.1	5.5
Glu	81.8	48.5	67.1	46.4	59.7	54.3
Gly	1.3	0.8	2.2	1.5	1.1	1.0
Ala	16.6	9.8	13.5	9.3	9.4	8.5
Val	5.3	3.1	—	—	3.2	2.9
Met	2.0	1.2	5.9	4.1	0.5	0.5
Ile	3.4	2.0	2.4	1.7	1.3	1.2
Leu	5.0	3.0	3.8	2.6	2.3	2.1
Tyr	3.1	1.8	3.5	2.4	0.9	0.8
Phe	3.5	2.1	3.1	2.1	1.0	0.9
Total	168.8	100.0	144.6	100.0	110.0	100.0

Table 2 The Changes of organic acid composition in the canned cooked curry during storage

	Storage period (month)					
	0		12		24	
	mg/100g	%	mg/100g	%	mg/100g	%
L-lactic acid	111.4	42.9	80.7	36.6	76.9	37.4
Acetic acid	21.6	8.3	22.8	10.3	26.0	12.7
Pyruvic acid	7.3	2.8	5.5	2.5	4.7	2.3
Formic acid	4.9	1.9	5.3	2.4	4.7	2.3
D, L-malic acid	74.6	28.7	64.3	29.2	46.1	22.4
Citric acid	32.1	12.4	34.2	15.5	40.6	19.7
Succinic acid	7.7	3.0	7.7	3.5	6.6	3.2
Total	259.6	100.0	220.5	100.0	205.6	100.0

既報³⁾と同様、エーテルにて脂質を抽出し、メチルエステルとして、日立 663 型ガスクロマトグラフにて分析を行なった。

6. 香気成分の分析

前報⁷⁾と同様、水蒸気蒸留を行ない、エーテル・ペンタン混液にて香気成分を抽出して日立 663 型ガスクロマトグラフにて分析した。

実 験 結 果

1. 遊離アミノ酸

カレー缶詰の貯蔵中における遊離アミノ酸の変化を Table 1 に示した。製造直後の遊離アミノ酸量は 168.8 mg/100 g であったが、24 カ月後では 110.0 mg/g と、貯蔵することにより大きく減少した。特に 12 カ月後から 24 カ月目にかけての減少が著しかった。含量の最も多い遊離アミノ酸はグルタミン酸で、全体のほぼ 50% を占めていた。以下、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、セリンなどであったが、含量の多い成分ほど減

少が著しかった。

2. 有機酸

有機酸の変化を Table 2 に示した。製造直後の有機酸量は、259.6 mg/g であったが、24 カ月後で 205.6 mg/g に減少した。含量の多い有機酸は乳酸で、全体の約 40% を占めており、次いでリンゴ酸の 22~30% であった。全体的に貯蔵期間中に減少する傾向を示していたが、酢酸とクエン酸については僅かに増加した。

3. 色調

貯蔵中の色調の変化を Table 3 に示した。明度は 12 カ月を経過するとやや低くなり、暗くなる傾向が見られたが、その後はほとんど変化がなかった。彩度も減少する傾向で、特に 12 カ月以後大きく減少した。吸収波長については特に一定の傾向は認められなかった。

4. 遊離脂肪酸

遊離脂肪酸の変化を、Table 4 に示した。製造直後の遊離脂肪酸量は 146.8 mg/100 g であったが、24 カ月後では 104.2 mg/100 g に減少し、特に 12 カ月後から 24 カ月目にかけての減少が著しかった。含量の多い遊離脂肪酸はオレイン酸で、全体の約 30% を占めており、以下、ラウリン酸、パルミチン酸、リノール酸で、やはり含量の多い成分ほど減少が著しかった。

5. 香気成分

カレー缶詰中の香気成分は全部で 73 成分を検出したが既報⁹⁾と同様、主な成分のみを Table 5 に示した。製造直後の香気成分量は 356 ppm であったが、24 カ月後では 310 ppm に減少した。含量の多い成分は酢酸オ

Table 3 The changes of color of the canned cooked curry during storage

	Storage period (month)		
	0	12	24
Lightness (Y%)	12.7	13.6	13.1
Saturation (%)	56.0	54.5	46.0
Abs. wave (nm)	581.9	585.2	581.2

Table 4 The changes of free fatty acid composition in the canned cooked curry during storage

	Storage period (month)					
	0		12		24	
	mg/100g	%	mg/100g	%	mg/100g	%
Lauric acid	27.2	18.5	16.5	12.1	13.3	12.8
Myristic acid	13.6	9.3	10.9	8.0	18.4	17.7
Palmitic acid	24.5	16.7	25.2	18.4	23.9	22.9
Palmitoleic acid	5.1	3.5	3.8	2.8	0.8	0.8
Stearic acid	7.0	4.8	7.8	5.7	6.4	6.2
Oleic acid	46.3	31.5	45.9	33.5	28.8	27.6
Linoleic acid	17.7	12.0	23.0	16.8	7.3	7.0
Linolenic acid	2.9	2.0	2.4	1.7	1.4	1.3
Unknown	2.5	1.7	1.4	1.0	3.9	3.7
Total	146.8	100.0	136.9	100.0	104.2	100.0

Table 5 The Changes of volatile components during storage

Peak No.	Compounds	Storage period (month)					
		0		12		24	
		ppm	%	ppm	%	ppm	%
1	Unknown	3	0.8	3	0.9	3	1.0
3	α -pinene	—	—	2	0.6	+	+
7	β -pinene	11	3.1	5	1.5	2	0.6
9	Unknown	2	0.6	+	+	2	0.6
10	Unknown	+	+	1	0.3	+	+
12	Cineole	4	1.1	4	1.2	3	1.0
13	D, L-limonene						
15	Hexyl acetate	20	5.6	11	3.3	10	3.2
17	<i>p</i> -cymene, Acetoin	11	3.1	7	2.1	6	1.9
22	Fenchone	—	—	+	+	—	—
29	D-camphor	20	5.6	11	3.3	4	1.3
30	Linalool	—	—	—	—	+	+
33	Unknown	6	1.7	5	1.5	17	5.5
37	Borneol	1	0.3	3	0.9	1	0.3
38	α -terpineol	11	3.1	5	1.5	7	2.3
	Terpinyl acetate						
39	Citral	12	3.4	12	3.6	13	4.2
41	Cumin aldehyde	28	7.9	23	7.0	10	3.2
43	Anethole	+	+	+	+	+	+
44	Geraniol	16	4.5	10	3.0	9	2.9
55	Methyl eugenol	+	+	3	0.9	10	3.2
56	<i>p</i> -anisaldehyde						
63	Thymol	47	13.2	—	—	6	1.9
64	Eugenol						
65	Isothymol	+	+	23	7.0	20	6.5
67	Eugenol acetate	72	20.2	45	13.6	40	12.9
71	Phenanthroline	1	0.3	—	—	+	+
72	Coumarin	13	3.7	+	+	1	0.3
73	Hydroxy methyl furfural	—	—	8	2.4	8	2.6
	Total	356	100.0	330	100.0	310	100.0

イゲノール, 次いでオイゲノールであった。含量の多い成分ほど貯蔵中に減少する傾向が見られ, これらの他に, β -ピネン, リナロール, クミンアルデヒド, イソチモールなどの減少が顕著であった。

次に既報⁹⁾同様, 低沸点化合物, 中沸点化合物, 高沸点化合物の各香氣成分に分けたところ, Table 6 に示したように, 低沸点および中沸点化合物量の減少が著しく, 貯蔵により高沸点化合物の占める割合が大きくなることが認められた。

考 察

カレー缶詰を貯蔵し, その成分変化について調べたところ, 遊離アミノ酸, 有機酸, 遊離脂肪酸, 香氣成分など, いずれも減少する傾向が認められた。色も時間の経過と共に明るさや鮮やかさが減少し, 貯蔵中アミノ・カルボニル反応により, 徐々に褐変物質が生成しているものと思われた。さらに遊離脂肪酸や有機酸, 香氣成分などについても, 製品中の各成分が複雑に変化しているも

Table 6 The Changes of volatile components divided into low boiling point volatile components (LVC), medium boiling point volatile components (MVC) and high boiling point volatile components (HVC) during storage

	Storage period (month)					
	0		12		24	
	ppm	%	ppm	%	ppm	%
LVC	59	16.6	41	12.4	28	9.0
MVC	133	37.3	121	36.7	93	30.0
HVC	164	46.1	168	50.9	199	61.0
Total	356	100.0	330	100.0	310	100.0

のと考えられた⁸⁾。既報⁹⁾における官能評価の結果、遊離アミノ酸や有機酸などは、ほぼ平均的な割合の製品が好まれ、また、香氣成分については低沸点化合物の占める割合の多い製品が好まれた⁹⁾。これらのことを考え併せると遊離アミノ酸および有機酸総量は減少したが、それぞれのバランスは貯蔵することにより平均化される傾向にあり、いわゆる熟成効果で味はむしろ向上するのではないかと考えられた。しかし、香氣成分については、低沸点および中沸点化合物の減少が著しく、貯蔵中におけるこれらの変化を充分に考慮しておく必要があるものと思われた。缶詰は製造直後よりも、ある程度日数が経過した方が味がなじんでおいしくなる、ということが知られており、これらの成分変化と実際の味との関係については調理缶詰の賞味期間を決める上からも重要で、今後さらに長期にわたる検討が必要であるが、製造後1年から2年程度経過した方が味は向上するのではないかと考えられた。

要 約

カレー缶詰を製造直後より24カ月室温にて貯蔵した場合の成分（遊離アミノ酸、有機酸、色、遊離脂肪酸、香氣成分）について検討を行なった。

(1) 遊離アミノ酸、有機酸、遊離脂肪酸などは、いずれも日数の経過とともに減少する傾向が認められた。特にそれぞれの含量の多い成分の減少が顕著であった。

(2) 色は貯蔵することにより、明度や彩度が減少し、やや暗くなる傾向であった。

(3) 香氣成分も減少する傾向が見られ、特に低沸点および中沸点化合物量の減少が著しかった。

(4) 24カ月の貯蔵により各成分の減少が見られ、色の変化や香氣成分の減少などは問題が残るが、各成分は平均化され、むしろ味は向上するのではないかと考えられた。

終わりに、本研究の発表を御承諾下さいましたエム・シー・シー食品株式会社取締役会長、水垣宏三郎氏に深く感謝申し上げます。

文 献

- 1) 日本缶詰協会：缶詰時報，65，662 (1986)。
- 2) 小泉幸道・永島俊夫・山田正敏・柳田藤治：日食工誌，33，316 (1986)。
- 3) 小泉幸道・永島俊夫・山田正敏・柳田藤治：日食工誌，33，323 (1986)。
- 4) 永島俊夫・小泉幸道・山田正敏・柳田藤治：日食工誌，33，529 (1986)。
- 5) 永島俊夫・小泉幸道・山田正敏・柳田藤治：日食工誌，33，561 (1986)。
- 6) 小泉幸道・永島俊夫・山田正敏・柳田藤治：日食工誌，34，244 (1987)。
- 7) 永島俊夫・小泉幸道・山田正敏・柳田藤治：日食工誌，34，469 (1987)。
- 8) 木村 進：食糧保蔵学，藤巻正生編（朝倉書店，東京），p. 291 (1980)。

(昭和63年7月8日受理)