

ストラバイトの防止について — I

In-Vitro に於ける薬剤の防止効果

長田 博光 竹内 章子 岡屋 忠治

ON THE PREVENTION OF THE FORMATION OF STRUVITE

EFFECTIVENESS OF SEQUESTERING AGENTS FOR PREVENTION OF THE FORMATION OF STRUVITE IN-VITRO

Hiromitsu Osada, Akiko Takeuchi and Chuji Okaya

The present study was planned to prevent the formation of struvite by adding sequestering agents as EDTA, citric acid, sodium hexametaphosphate, 5'-ribonucleic acid, ATP and phytic acid, etc.

The results obtained were as follows:

- 1 Struvite was formed more easily in case of storage at 5°C than 37°C
- 2 Lactic acid promoted formation of struvite.
- 3 Glycine, alanine, asparagine, cystine, cysteine, glucose, proline, 5'-UMP, 5'-CMP, acetic acid, malic acid, succinic acid, ascorbic acid and trimethylamine had no effectiveness for prevention of the formation of struvite.
- 4 ATP, sodium hexametaphosphate, citric acid, phytic acid, polypeptone and EDTA had effectiveness for prevention of the formation of struvite.
- 5 5'-ribonucleic acid had effectiveness for prevention of the formation of struvite in case of storage at 5°C, but promoted the formation of struvite in case of storage at 37 C.

缶詰内でストラバイトが発見されたのは1917年アメリカに於ける鮪¹⁾缶詰が初めてである。以来1925年には鮭¹⁾鱒¹⁾缶詰に、1932年にはエビ、タラバガニ、鰯¹⁾缶詰にその存在が認められている。

このストラバイトはマグネシウムとリン酸、アンモニアが共存する場合、大なり小なり必ず生成するものであり、特に鮪、カニ缶詰の様に液汁の粘性の低いもの、或は油脂の少い缶詰に多く認められる傾向がある。

このストラバイトの防止については多くの研究者があり、我国に於ても古くから谷川²⁾、山田³⁾等がその研究を行ない、その結果マグネシウムイオンを化学薬品により、リン酸、或はアンモニアと結合出来ない状態にすれば良く、それにはEDTA、とかクエン酸のようなキレート化剤を使用すると最も効果的であると報告している。

今回、私達はEDTA、クエン酸のほかに他のキレート化剤をも用いて In-Vitro に於けるストラバイトの防止実験を行なったので、その結果を報告する。

1. 実験方法ならびに結果

0.01 Mol マグネシア混液 (55g の無水硫酸マグネシウム及び 70g の塩化アンモニウムを 400 ml の水に溶解し、これに 5% アンモニア水 500 ml を加え、後水を加えて 1 l とし、2 日間 共栓びん中に貯え、後濾過し、その溶液中の硫酸マグネシウムを基準として 0.01Mol 溶液を作った) 及び 0.01Mol のリン酸第一ナトリウム溶液をそれぞれ作り実験に供した。

このようにして作った溶液に酢酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、乳酸、シスチン、システイン、ATP、リボタイド、5'-UMP、5'-CMP、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ポリペプトン、トリメチルアミン、プロリン、アラニン、アスパラギン、グリシン、フィチン酸、アスコルビン酸、1, 2, 4-クロロヘキサンジアミン四酢酸、グルコースをそれぞれ添加して、試験管に 20 ml ずつ取り、5°C、室温、37°C に 3 週間保存し、結晶の析出状況を見た。その結果は次の Table に示した通りである。

なお、結晶生成の有無は (+) (-) で表わした。(+) の数の多いものほど結晶の数が多いことを示す。

Table I. Effectiveness of acetic acid for prevention of the formation of struvite

storage period in days	Control (pH7.0)			adding 0.1 per cent acetic acid (pH4.1)		
	5°C	20°C	37°C	5°C	20°C	37°C
1	-	-	-	-	-	-
2	-	-	-	-	-	-
3	-	-	-	-	-	-
4	-	-	-	-	-	-
5	-	-	-	-	-	-
6	+	+	-	-	-	-
7	++	+	-	-	-	-
8	++	+	-	-	-	-
9	++	+	-	-	-	-
10	++	+	-	-	-	-
11	++	+	-	-	-	-
12	++	+	-	-	-	-
13	++	+	-	-	-	-
14	++	+	-	-	-	-
15	++	+	-	-	-	-
16	++	+	-	-	-	-
17	+++	+	-	-	-	-
18	+++	+	-	-	-	-
19	+++	+	-	-	-	-
20	+++	+	-	-	-	-
21	+++	+	-	-	-	-

Table II. Effectiveness of citric acid and lactic acid for prevention of the formation of struvite

storage period in days	adding 0.1 per cent citric acid (pH3.25)			adding 0.1 per cent lactic acid (pH3.25)		
	5°C	20°C	37°C	5°C	20°C	37°C
1	-	-	-	-	-	-
2	-	-	-	-	-	-
3	-	-	-	-	-	-
4	-	-	-	-	-	-
5	-	-	-	-	-	-
6	-	-	-	-	-	-
7	-	-	-	-	-	-
8	-	-	-	-	-	-
9	-	-	-	-	-	-
10	-	-	-	-	-	-
11	-	-	-	-	-	-
12	-	-	-	-	-	-
13	-	-	-	-	-	-
14	-	-	-	-	-	-
15	-	-	-	-	-	-
16	-	-	-	-	-	-
17	-	-	-	-	-	-
18	-	-	-	-	-	-
19	-	-	-	-	-	-
20	-	-	-	-	-	-
21	-	-	-	-	-	-

Table III. Effectiveness of malic acid and succinic acid for prevention of the formation of struvite

storage period in days	adding 0.1 per cent malic acid (pH3.22)			adding 0.1 per cent succinic acid (pH3.9)		
	5 °C	20 °C	37 °C	5 °C	20 °C	37 °C
	1	-	-	-	-	-
2	-	-	-	-	-	-
3	-	-	-	-	-	-
4	-	-	-	-	-	-
5	-	-	-	-	-	-
6	-	-	-	-	-	-
7	-	-	-	-	-	-
8	-	-	-	-	-	-
9	-	-	-	-	-	-
10	-	-	-	-	-	-
11	-	-	-	-	-	-
12	-	-	-	-	-	-
13	-	-	-	-	-	-
14	-	-	-	-	-	-
15	-	-	-	-	-	-
16	-	-	-	-	-	-
17	-	-	-	-	-	-
18	-	-	-	-	-	-
19	-	-	-	-	-	-
20	-	-	-	-	-	-
21	-	-	-	-	-	-

Table IV. Effectiveness of acetic acid and lactic acid for prevention of the formation of struvite

storage period in days	adding 0.1 per cent acetic acid (pH6.8)			adding 0.1 per cent lactic acid (pH7.3)		
	5 °C	20 °C	37 °C	5 °C	20 °C	37 °C
	1	-	-	-	-	-
2	-	-	-	+	-	-
3	-	-	-	+++	-	-
4	-	-	-	++++	-	-
5	-	-	-	++++	-	-
6	-	-	-	++++	+	-
7	-	-	-	++++	+	-
8	-	-	-	++++	+	-
9	+	-	-	++++	+	-
10	++	-	-	++++	+	-
11	++	-	-	++++	+	-
12	++	-	-	++++	+	-
13	++	-	-	++++	+	-
14	++	-	-	++++	+	-
15	++	-	-	++++	+	-
16	++	-	-	++++	+	-
17	++	-	-	++++	+	-
18	++	-	-	++++	+	-
19	++	-	-	++++	+	-
20	++	-	-	++++	+	-
21	++	-	-	++++	+	-

Table V. Effectiveness of succinic acid and malic acid for prevention of the formation of struvite

storage period in days	adding 0.1 per cent succinic acid (pH6.8)			adding 0.1 per cent malic acid (pH7.0)		
	5 °C	20 °C	37 °C	5 °C	20 °C	37 °C
	1	-	-	-	-	-
2	-	-	-	-	-	-
3	-	-	-	-	-	-
4	-	-	-	-	-	-
5	-	-	-	-	-	-
6	-	-	-	-	-	-
7	-	-	-	±	-	-
8	-	-	-	±	-	-
9	+	-	-	±	-	-
10	+	-	-	±	-	-
11	+	-	-	±	-	-
12	+	-	-	±	-	-
13	+	-	-	±	-	-
14	+	-	-	±	-	-
15	+	-	-	±	-	-
16	+	-	-	+	-	-
17	++	-	-	++	-	-
18	++	-	-	++	+	-
19	++	-	-	++	++	-
20	++	-	-	++	++	-
21	++	-	-	++	++	-

Table VI. Effectiveness of citric acid and ascorbic acid for prevention of the formation of struvite

storage period in days	adding 0.1 per cent citric acid (pH6.8)			adding 0.1 per cent ascorbic acid (pH6.8)		
	5 °C	20 °C	37 °C	5 °C	20 °C	37 °C
	1	-	-	-	-	-
2	-	-	-	-	-	-
3	-	-	-	-	-	-
4	-	-	-	-	-	-
5	-	-	-	±	±	±
6	-	-	-	±	±	±
7	-	-	-	±	±	±
8	-	-	-	±	±	±
9	-	-	-	±	±	±
10	-	-	-	±	±	±
11	-	-	-	±	±	±
12	-	-	-	±	±	±
13	-	-	-	±	±	±
14	-	-	-	±	±	±
15	-	-	-	±	±	±
16	-	-	-	±	±	±
17	-	-	-	±	±	±
18	-	-	-	±	±	±
19	-	-	-	±	±	±
20	-	-	-	±	±	±
21	-	-	-	±	±	±

Table VII. Effectiveness of cystine and cysteine for prevention of the formation of struvite

storage period in days	adding 0.01 mol cystine (pH6.8)			adding 0.01 mol cysteine (pH6.7)		
	5 °C	20 °C	37 °C	5 °C	20 °C	37 °C
	1	+	+	+	-	-
2	+	+	+	-	-	-
3	+	+	+	-	-	-
4	+	+	+	-	-	-
5	+	+	+	-	-	-
6	+	+	+	-	-	-
7	+	+	+	-	-	-
8	+	+	+	-	-	-
9	+	+	+	-	-	-
10	+	+	+	-	-	-
11	+	+	+	-	-	-
12	+	+	+	-	-	-
13	+	+	+	-	-	-
14	+	+	+	-	-	-
15	++	++	++	-	-	-
16	++	++	++	+	+	+
17	++	++	++	+	+	+
18	++	++	++	+	+	+
19	++	++	++	+	+	+
20	++	++	++	+	+	+
21	++	++	++	+	+	+

Table VIII. Effectiveness of trimethylamine and ATP for prevention of the formation of struvite

storage period in days	adding 0.01 mol trimethylamine (pH6.7)			adding 0.001 mol ATP* (pH6.2)		
	5 °C	20 °C	37 °C	5 °C	20 °C	37 °C
	1	-	-	-	-	-
2	-	-	-	-	-	-
3	-	-	-	-	-	-
4	+	+	+	-	-	-
5	+	+	+	-	-	-
6	+	+	+	-	-	-
7	+	+	+	-	-	-
8	+	+	+	-	-	-
9	+	+	+	-	-	-
10	+	+	+	-	-	-
11	+	+	+	-	-	-
12	+	+	+	-	-	-
13	+	+	+	-	-	-
14	+	+	+	-	-	-
15	++	++	++	-	-	-
16	++	++	++	-	-	-
17	++	++	++	-	-	-
18	++	++	++	-	-	-
19	++	++	++	-	-	-
20	++	++	++	-	-	-
21	++	++	++	-	-	-

*Adenosine Triphosphoric acid

Table IX. Effectiveness of polypeptone of the formation of struvite

storage period in days	adding 0.1 per cent polypeptone (pH6.64)		
	5 °C	20° C	37° C
1	—	—	—
2	—	—	—
3	—	—	—
4	—	—	—
5	—	—	—
6	—	—	—
7	—	—	—
8	—	—	—
9	—	—	—
10	—	—	—
11	—	—	—
12	—	—	—
13	—	—	—
14	—	—	—
15	—	—	—
16	—	—	—
17	—	—	—
18	—	—	—
19	—	—	—
20	—	—	—
21	—	—	—

Table X. Effectiveness of sodium hexameta-phosphate and EDTA for prevention of the formation of struvite

storage period in days	adding 0.1 per cent sodium hexameta-phosphate (H6.7)			adding 0.1 per cent EDTA* (pH6.65)		
	5 °C	20° C	37° C	5 °C	20° C	37° C
1	—	—	—	—	—	—
2	—	—	—	—	—	—
3	—	—	—	—	—	—
4	—	—	—	—	—	—
5	—	—	—	—	—	—
6	—	—	—	—	—	—
7	—	—	—	—	—	—
8	—	—	—	—	—	—
9	—	—	—	—	—	—
10	—	—	—	—	—	—
11	—	—	—	—	—	—
12	—	—	—	—	—	—
13	—	—	—	—	—	—
14	—	—	—	—	—	—
15	—	—	—	—	—	—
16	—	—	—	—	—	—
17	—	—	—	—	—	—
18	—	—	—	—	—	—
19	—	—	—	—	—	—
20	—	—	—	—	—	—
21	—	—	—	—	—	—

* Ethylenediaminetetraacetic Acid

Table XI. Effectiveness of proline and alanine for prevention of the formation of struvite

storage period in days	adding 0.01 mol proline (pH6.6)		adding 0.01 mol alanine (pH7.1)	
	5 °C	20 °C	5 °C	37 °C
1	-	-	-	-
2	-	-	-	-
3	+++	+++	+++	±
4	+++	+++	+++	±
5	+++	+++	+++	±
6	+++	+++	+++	±
7	+++	+++	+++	±
8	+++	+++	+++	±
9	+++	+++	+++	±
10	+++	+++	+++	±
11	+++	+++	+++	±
12	+++	+++	+++	±
13	+++	+++	+++	±
14	+++	+++	+++	±
15	+++	+++	+++	±
16	+++	+++	+++	±
17	+++	+++	+++	±
18	+++	+++	+++	±
19	+++	+++	+++	±
20	+++	+++	+++	±
21	+++	+++	+++	±

Table XII. Effectiveness of asparagine and glycine for prevention of the formation of struvite

storage period in days	adding 0.01 mol asparagine (pH6.0)		adding 0.01 mol glycine (pH6.6)	
	5 °C	20 °C	5 °C	37 °C
1	-	-	-	-
2	-	-	-	-
3	+++	++	+++	+
4	+++	++	+++	+++
5	+++	++	+++	+++
6	+++	++	+++	+++
7	+++	+++	+++	+++
8	+++	+++	+++	+++
9	+++	+++	+++	+++
10	+++	+++	+++	+++
11	+++	+++	+++	+++
12	+++	+++	+++	+++
13	+++	+++	+++	+++
14	+++	+++	+++	+++
15	+++	+++	+++	+++
16	+++	+++	+++	+++
17	+++	+++	+++	+++
18	+++	+++	+++	+++
19	+++	+++	+++	+++
20	+++	+++	+++	+++
21	+++	+++	+++	+++

Table X III. Effectiveness of 5'-UMP and 5'-CMP for prevention of the formation of struvite

storage period in days	adding 0.005 mol 5'-UMP* (pH7.1)			adding 0.005 mol 5'-CMP** (pH17.0)		
	5 °C	20° C	37° C	5 °C	20° C	37° C
1	-	-	-	-	-	-
2	-	-	-	-	-	-
3	+++	+++	+	+++	++	+
4	+++	+++	+	+++	++	+
5	+++	+++	+++	+++	++	+++
6	+++	+++	+++	+++	+++	+++
7	+++	+++	+++	+++	+++	+++
8	+++	+++	+++	+++	+++	+++
9	+++	+++	+++	+++	+++	+++
10	+++	+++	+++	+++	+++	+++
11	+++	+++	+++	+++	+++	+++
12	+++	+++	+++	+++	+++	+++
13	+++	+++	+++	+++	+++	+++
14	+++	+++	+++	+++	+++	+++
15	+++	+++	+++	+++	+++	+++
16	+++	+++	+++	+++	+++	+++
17	+++	+++	+++	+++	+++	+++
18	+++	+++	+++	+++	+++	+++
19	+++	+++	+++	+++	+++	+++
20	+++	+++	+++	+++	+++	+++
21	+++	+++	+++	+++	+++	+++

* Uridine-5-monophosphate Sodium Salt

** Cytidine-5-monophosphate Sodium Salt

Table X IV. Effectiveness of 5'-ribonucleic acid for prevention of the formation of struvite

storage period in days	adding 0.005 mol 5'-ribonucleic acid (pH6.9)			adding 0.01 mol 5'-ribonucleic acid (pH6.0)		
	5 °C	20° C	37° C	5 °C	20° C	37° C
1	-	-	-	-	-	-
2	-	-	-	-	-	-
3	-	-	-	-	-	-
4	-	-	-	-	-	-
5	-	-	-	-	-	-
6	-	-	-	-	-	-
7	-	-	-	-	-	-
8	-	-	-	-	-	-
9	-	-	-	-	-	-
10	-	-	-	-	-	-
11	-	-	-	-	-	-
12	-	-	-	-	-	-
13	-	-	-	-	-	-
14	-	-	-	-	-	-
15	-	-	-	-	-	-
16	-	-	-	-	-	-
17	-	-	-	-	-	-
18	-	-	-	-	-	-
19	-	-	+++	-	-	+++
20	-	-	+++	-	-	+++
21	-	-	+++	-	-	+++

Table XV. Effectiveness of phytic acid for prevention of the formation of struvite

storage period in days	adding 0.05 per cent phytic acid (pH6.7)			adding 0.1 per cent phytic acid (pH6.8)		
	5 °C	20 °C	37 °C	5 °C	20 °C	37 °C
1	—	—	—	—	—	—
2	—	—	—	—	—	—
3	—	—	—	—	—	—
4	—	—	—	—	—	—
5	—	—	—	—	—	—
6	—	—	—	—	—	—
7	—	—	—	—	—	—
8	—	—	—	—	—	—
9	—	—	—	—	—	—
10	—	—	—	—	—	—
11	—	—	—	—	—	—
12	—	—	—	—	—	—
13	—	—	—	—	—	—
14	—	—	—	—	—	—
15	—	—	—	—	—	—
16	—	—	—	—	—	—
17	—	—	—	—	—	—
18	—	—	—	—	—	—
19	—	—	—	—	—	—
20	—	—	—	—	—	—
21	—	—	—	—	—	—

Table XVI. Effectiveness of DcyTA* for prevention of the formation of struvite

storage period in days	adding 0.05 per cent DcyTA (pH7.15)			adding 0.1 per cent DcyTA pH (6.9)		
	5 °C	20 °C	37 °C	5 °C	20 °C	37 °C
1	—	—	—	—	—	—
2	—	—	—	—	—	—
3	—	—	—	—	—	—
4	—	—	—	—	—	—
5	—	—	—	—	—	—
6	—	—	—	—	—	—
7	—	—	—	—	—	—
8	—	—	—	—	—	—
9	±	±	—	±	±	—
10	±	±	—	±	±	—
11	±	±	—	±	±	—
2	±	±	—	±	±	—
13	±	±	—	±	±	—
14	±	±	—	±	±	—
15	±	±	—	±	±	—
16	±	±	—	±	±	—
17	++	±	—	±	±	—
18	++	±	—	++	±	—
19	++	±	—	++	±	—
20	++	±	—	++	±	—
21	++	±	—	++	±	—

*1,2-Cyclohexanediamine Tetraacetic Acid

Table に示した如く、1) ストラバイトは 5°C に貯蔵したものの方が 37°C に貯蔵したものより析出しやすかった。しかしリボタイドを添加したものは 37°C の方が析出しやすかった。2) 乳酸を添加するとストラバイトは析出しやすくなった。3) グリシン、アラニン、アスパラギン、トリメチルアミン、シスチン、システイン、グルコース、プロリン、5'-UMP、5'-CMP、酢酸、リンゴ酸、コハク酸、アスコルビン酸、は防止効果がなかった。4) ATP、ヘキサメタリン酸ナトリウム、クエン酸、フィチン酸、ポリブトン、EDTA、は防止効果があった。5) pHを5以下にすればストラバイトは析出しなかった。6) マグネシウム、リン酸、アンモニアの濃度が高くなれば小さな結晶を多く作る傾向がみられた。

2. 考 察

以上の実験結果より明らかな如く、高温に貯蔵するよりも、低温に貯蔵する方が結晶は析出しやすいものとする。

ストラバイト析出の防止にはクエン酸、EDTAの他にフィチン酸、ヘキサメタリン酸ナトリウ

ム、ATPが有効であると考え、又これら薬剤の他にポリペプトンも有効であった。このポリペプトンの防止効果は液汁の粘度を増加させたことによるものと考え、このことより何らかの方法で液汁の粘度を増すことによりストラバイトの析出を防止出来ると考える。

一方リボタイドは20°C以下に保存した場合は有効であったが、37°Cに保存した場合は効果がなかった。このことは37°Cに貯蔵した場合、細菌が繁殖し、その細菌の産生するホスファターゼにより、リボタイドが分解され、リンが遊離したことに原因するものと考え、

又、ATPが防止効果をもっているのに反し、乳酸はかえってストラバイトの析出を促進する傾向があった。このことよりストラバイトの析出は鮮度にも関係があると考え、即ち鮮度の悪い乳酸量の多いものほどストラバイトは析出しやすくなるものと考え、

文 献

- 1) Clark, E. D. and Clough, R. W: National Canners Association, Pamphlete (1934)
- 2) 谷川英一、長沢善雄、杉山隆: 缶詰時報. 36, (3), 84 (1957)
" 36, (7), 66 (1957)
" 36, (8), 110 (1957)
" 36, (9), 97 (1957)
" 36, (11), 63 (1957)
" 36, (12), 72 (1957)
- 3) 山田明男: 日本研報, 8, 8 (1957)
" 9, 87 (1961)
" 9, 96 (1961)