

ストラバイトの防止に関する研究—II

マグロ水煮缶詰のストラバイト析出に対する
薬剤の防止効果について

長 田 博 光・後 藤 郁 子

Studies on Prevention of Struvite Formation - II **On the effect of masking reagents for prevention of** **struvite formation in canned tuna in brine**

HIROMITSU OSADA and IKUKO GOTO

In the previous report, it was reported that the results of the prevention test of struvite formation by adding of masking reagents in a test tube the effect of prevention of struvite formation was found in some masking reagent.

In the present paper, the effect of those masking reagents for prevention of struvite formation in canned tuna in brine was examined. The masking reagents used are sodium hexametaphosphate, sodium pyrophosphate, polypeptone, 5'-ribonucleic acid, EDTA and phytic acid.

The results obtained were as follows :

(1) Phytic acid had more effect for prevention of struvite formation in canned tuna, that is, the struvite formation can be prevented by adding 0.1% of it to one can.

(2) The addition of 0.1% sodium pyrophosphate and sodium hexametaphosphate could not prevent the struvite formation in canned tuna, but the struvite formation could be prevented by adding 0.1% of these masking reagents.

(3) The struvite formation in canned tuna could not be prevented by adding EDTA, polypeptone and 5'-ribonucleic acid.

(4) In canned tuna in brine, struvite was easily formed at pH 6.3 to 6.5, but it was scarcely formed at below pH 6.1, and the size of the struvite formed was bigger at high pH than at low pH.

前報¹⁾の試験管内におけるストラバイト析出防止に対して効果のあった薬剤をマグロ水煮缶詰に添加して貯蔵中におけるそれぞれのストラバイト析出防止効果について調べたので以下にその結果を報告する。

実 験 方 法

供試防止剤

1. ヘキサメタリン酸ナトリウム (和光純薬工業株式会社製品)。
2. ピロリン酸ナトリウム (和光純薬工業株式会社製品)。
3. ポリペプトン (大五栄養化学株式会社製品)。
4. イノシン酸+グアニル酸 (武田薬品工業株式会社製品)。
5. Disodium ethylenediamine tetraacetate (E.D.T.A) (同仁薬化学研究所製品)。
6. フイチン酸 (東京化成工業株式会社製品)。

試料の製造

N 35°, E 145° 附近でハエナワにて漁獲し、焼津港に入荷した目廻り 12~16 kg のビン長鮪 (Germe germe) を原料として清水食品株式会社焼津工場にて製造した。

缶詰の製造法はビン長鮪を40分間予備加熱した後 103°C にて240分間本加熱を行なった。この場合のマグロの中心温度は 55~60°C であった。次に一夜放冷し、クリーニング後肉160g、食塩2g をツナ2号缶に詰め、上記防止剤を内容総量当り0.1、0.5%になるようにそれぞれ添加した。次にそれぞれの缶に水35g 添加し巻締後、常法通り7封度80分間殺菌し、冷却して製品とした。

これらの試料は 5°C に保存して経時的に開缶し、それぞれの防止剤の効果を調べた。

ストラバイトの定量法

長沢²⁾らのジクロロベンゼン法に従って定量した。即ちマグロ肉をビーカーに移し、蒸溜水 200 ml 加え、50°C に加温し、Bioprax SP 4 (蛋白分解酵素 20,000単位) 1g およびトルエンを添加し、一夜 50°C に保存して蛋白質を分解した後3倍量の蒸溜水を加え、dichlorobenzene 40 ml 添加し、4,000 r.p.m. にて20分間遠心分離し、dichlorobenzene 層内沈澱物を集め、蒸溜水で洗滌した後3N塩酸を添加し、蒸溜水で一定量にした後原子吸光法³⁾によりマグネシウムを定量した。

結 果 と 考 察

それぞれのストラバイト析出防止効果は Table. 1, 2 に示した如くである。0.1%添加において EDTA、フイチン酸のみがストラバイト析出防止に有効であった。ポリペプトン添加区は製造後4カ月目までは防止効果があったが、8カ月目には防止効果を失っていた。しかしピロリン酸ナトリウム、イノシン酸+グアニル酸添加区よりもストラバイトの析出量は少なく、また結晶の大きさも小さかった。

一方0.5%添加においてはヘキサメタリン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、フイチン酸がストラバイト析出防止に有効であった。この結果は Schneider⁴⁾、長沢⁵⁾、静岡缶詰協会技術部研究班⁶⁾の結果と一致している。しかし EDTA 添加区は0.1%添加では防止効果があったにもかかわらず、0.5%と添加濃度を増すと効果のなかった原因は本実験では明らかではないが、0.5%添加

Table. 1 Effect of 0.1% masking reagents for prevention of struvite formation in canned tuna in brine

Masking reagents	Storage period (months)			
	Struvite			
	4	8	12	24
Sodium hexametaphosphate	++	++	++	+++
Sodium pyrophosphate	+	+++	+++	++++
Polypeptone	-	++	++	++
5-ribonucleic acid	+	++++	++++	++++
EDTA	-	-	-	-
Phytic acid	-	-	-	-

+ 1~10 mg
 ++ 10~40 mg
 +++ 40~70 mg
 ++++ 70~100 mg
 +++++ above 100 mg

Table. 2 Effect of 0.5% masking reagents for prevention of struvite formation in canned tuna in brine

Masking reagents	Storage period (months)			
	Struvite			
	4	8	12	24
Sodium hexametaphosphate	-	-	-	-
Sodium pyrophosphate	-	-	-	-
Polypeptone	±	++	+++	+++
5-ribonucleic acid	+	+	+++++	+++++
EDTA	-	-	+++	+++++
Phytic acid	-	-	-	-

+ 1~10 mg
 ++ 10~40 mg
 +++ 40~70 mg
 ++++ 70~100 mg
 +++++ above 100 mg

区に pH の比較的高い缶詰が存在していることを認めているが、この pH が影響しているか、あるいは貯蔵中にキレートが分解してかえってストラバイトの析出を促進させたのではないかと推察する。

イノシン酸+グアニル酸を添加するとストラバイトが析出しやすいことは1940年永井⁷⁾が鮭缶詰のストラバイトについて報告している原料が新鮮なものほど生成しやすい結果と一致している。即ち原料の新鮮なものほどドリップが少なく、含有しているイノシン酸量も多いと考える。この核酸系物質が缶詰製造中、あるいは貯蔵中に分解し、遊離のリンが増加してストラバイトの析出を促進したものとする。

これら防止剤を添加したマグロ缶詰の液汁の pH とストラバイトの析出との関係を調べてみると Table. 3 に示した如く無添加区のは大部分が pH 6.0~6.1 以下であり、pH 6.2~6.3 のもの

Table. 3 Relationship between the masking reagents added and the pH in canned tunas in brine, and the number of canned tuna formed of struvite of canned tunas added of masking reagents (in 157 canned tunas)

Masking reagents pH	Control	Sodium hexameta-phosphate	Sodium pyro-phosphate	Polypeptone	5'-ribo-nucleic acid	EDTA	Phytic acid
below 6.0	7	1	2	0	0	0	9
6.0 — 6.1	4	3	1	0	1	6	3
6.1 — 6.2	1	7	3	5	4	6	6
6.2 — 6.3	1	3	5	4	7	5	5
6.3 — 6.4	0	4	3	8	5	3	1
6.4 — 6.5	0	2	7	3	3	1	0
6.5 — 6.6	0	2	1	4	4	3	0
6.6 — 6.7	0	2	2	0	0	0	0
Number of canned tuna formed of struvite	0	5	6	14	16	3	0

Table. 4 Relationship between the pH and the struvite formation in canned tuna in brine, and the size of the struvite formed.

pH	Number of canned tuna formed of struvite of examined canned tunas, and the size of the struvite (in 157 canned tunas)					
	1—10 mg	10—40 mg	40—70 mg	70—100 mg	above 100mg	total canned tunas
below 6.0						0
6.0 — 6.1						0
6.1 — 6.2	3					3
6.2 — 6.3	2	1	2			5
6.3 — 6.4	1	4	4	4		13
6.4 — 6.5	2	2	4	4		13
6.5 — 6.6	2	2		5	1	11
6.6 — 6.7	1					1

がわずかに2缶存在したのみで、それ以上のpHのものは認められなかった。これに反してストラバイトの析出の多いポリペプトン、イノシン酸+グアニル酸添加区に比べて一般に高くなっていることを認めた。

次にpHと析出したストラバイトの大きさとの関係を調べてみるとTable.4に示した如くpHが高くなるほど大きな結晶が析出することを認めた。このことは1938年江良⁸⁾がマグロ油漬缶詰のストラバイト析出について研究した結果と全く一致していた。

ストラバイトはリン酸、マグネシウム、アンモニウムの結晶であることは申すまでもないことであるが、長沢⁹⁾らは魚肉を蒸煮するとマグネシウム、リンは約30~40%減少すると報告しているが、ビン長マグロについて蒸煮によるマグネシウム、リンの含量の変化を調べた結果Table.5に示した如くマグネシウムは蒸煮しても殆んど減少せず、一方リンは約10%減少することを認めた。なお揮発性塩基窒素について調べてみると蒸煮により約2倍に増加することを認めた。

Table. 5 Changes in contents of volatile basic nitrogen, magnesium and phosphate in steaming of tuna

	VBN		Mg		P	
	Raw meat	Steamed meat	Raw meat	Steamed meat	Raw meat	Steamed meat
1	100	175.6	100	100.0	100	66.7
2	100	218.0	100	91.8	100	73.6
3	100	213.5	100	100.0	100	78.2
4	100	239.7	100	100.0	100	70.2
5	100	239.2	100	109.0	100	101.2
6	100	212.0	100	93.5	100	92.7
7	100	254.2	100	103.5	100	111.6
8	100	210.5	100	87.9	100	90.0
9	100	254.7	100	115.2	100	111.2
10	100	230.8	100	95.0	100	98.2
Average value	100	214.8	100	99.6	100	89.4

河端¹⁰⁾らの報告によるとマグロ肉の pH は 5.7~5.9 であり蒸煮により 5.7~6.0 に上昇する。缶詰にした場合著者らの実験結果では大部分が 6.0~6.1 であり、長沢あるいは静岡缶協研究班の実験結果に認められる pH 6.3~6.6 のものは殆んど認められなかった。このことは原料の鮮度によるものと考え、鮮度の良好な原料を使用した場合缶詰の pH は 6.0~6.1 にとどまり、ストラバイトの析出しにくい pH 範囲の缶詰を製造することができる。これに反して鮮度の不良な原料を使用した場合缶詰の pH は大部分がストラバイトの析出しやすい 6.3~6.6 の範囲になると考える。このことよりマグロ水煮缶詰のストラバイト析出はクリーニングした肉、あるいは蒸煮放冷後の肉の pH を測定することにより予知できると考える。即ちそれらの肉の pH が 6.0 以下であれば水煮缶詰にしてもストラバイトは析出せず、6.0 以上の肉を水煮缶詰にするとストラバイトが析出する危険がある。

要 約

マグロ水煮缶詰のストラバイト析出防止に対する防止薬剤の効果について調べた結果フィチン酸が最も効果があり 0.1% の添加で十分ストラバイトの析出を防止できることを認めた。一方ピロリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウムは 0.1% の添加では効果がなかったが、0.5% の添加で効果があった。しかしキレート安定度定数の最も高い EDTA (8.69) は低濃度の添加では効果があったにもかかわらず高濃度の添加では効果がなかった。またポリペプトン、イノシン酸+グアニル酸は 0.5% 添加においても防止効果は認められなかった。イノシン酸+グアニル酸を添加すると必ずストラバイトが析出し、しかも大きな結晶になることを認めた。

マグロ水煮缶詰においてはストラバイトは pH 6.1 以下では析出せず、pH 6.3~6.5 において最も析出しやすく、pH が高いほどストラバイトの結晶が大きいことを認めた。

なお、この研究に当りましては試験缶詰の製造にご便宜を頂きました清水食品工業株式会社の村上専務並びに焼津工場の皆様方に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) 長田博光, 竹内章子, 岡屋忠治: 東洋食品短大研報, 7, 135 (1966)
- 2) 長沢善雄, 田中覚: 缶詰時報, 45 (1) 33 (1966)
- 3) 長田博光, 後藤郁子: 栄養と食糧, 20, 349 (1968)
- 4) C.G. Schneider: Food Eng., 28 (3) 49, 200 (1956)
- 5) 長沢善雄, 田中覚: 缶詰時報, 45 (2), 82 (1966)
- 6) 静岡缶詰協会技術部研究班: 缶詰時報, 46, 113 (1967)
- 7) 永井政司: さけ缶詰のクリスタル発生の原因とその防止法 (1940)
- 8) 江良至徳: まぐろ油漬缶詰講演集, 19頁 (1938)
- 9) 長沢善雄: 缶詰内ストラバイトについて, 昭和40年度第1回懇話会テキスト, 4頁 (1965)
- 10) 河端俊治, 藤巻正生, 天野慶之, 富谷章子: 日水誌, 18, 124 (1952)