

# 漁產品的保存期限之研究

侯雅雯、蘇憲芳

水產試驗所水產加工組

## 前言

水產品從生產地、拍賣、運輸、儲存至販售過程中，各階段之低溫流通（冷鏈）標準作業程序尚未建立完全，食材來源較不具追溯性，導致水產品因貯運溫度波動而加速其腐敗。近年，偶發部分食材供應商販售過期水產品，造成下游業者與消費者的損失，或甚危害健康。依目前研究尚無明確的檢驗指標值可資判定冷凍水產品儲藏的時間是否已超過其有效日期。解凍水產品相較於冷凍品，因其組織結構改變成較易被腐敗微生物污染的型態，而縮短保存期限，也造成漁獲品質及口感的劣化 (Pavlov, 2007)。

## 近紅外線光譜學技術

近紅外線光譜學技術 (near-infrared spectroscopy, NIR) 可用來辨識生鮮未經凍結與凍結後再解凍之水產品，其優點是快速、非破壞性、可使用於生產線 (on line usage)。Fasolato 等 (2012) 以可見光與近紅外光光譜分析冷藏與解凍之劍旗魚 (*Xiphias gladius*)，比較兩者光譜吸收之差異，來鑑定冷藏新鮮與冷凍解凍後之劍旗魚，利用可見光近紅外光光譜儀（波長為 380—1,080

nm，簡稱 Vis-NIR）及近紅外光單色器（波長為 1,100—2,500 nm，簡稱 NIR）兩波長範圍去偵測，結果顯示，以 Vis-NIR 偵測準確率達 96.7%，以 NIR 鑑定準確率為 90%，以多變量二元邏輯迴歸分析 (multivariate binary logistic regression)，準確率為 81.1%，表示可見光與近紅外光譜可用來鑑定新鮮冷藏魚與冷凍再解凍魚。

Fengle 等 (2013) 以可見光與近紅外光光譜 (380—1,080 nm) 分析新鮮與凍結再解凍的魚排（大菱魷，*Scopthalmus maximus*），將魚排分成三個組別，第一組為新鮮組 (fresh)，即未經凍結，第二組為快速凍結組 (fast frozen-thawed，簡稱 FF-T)，以  $-70^{\circ}\text{C}$  凍結後解凍，第三組為慢速凍結組 (slow frozen-thawed，簡稱 SF-T)，以  $-20^{\circ}\text{C}$  凍結後解凍，凍結組別經 9 天凍結後，於  $4^{\circ}\text{C}$  放置一夜解凍，將所有樣品組於室溫 ( $20^{\circ}\text{C}$ ) 下進行 NIR 掃描檢測。

結果如圖 1 所示，三個組別之吸收波峰具有相似的趨勢，但整體的吸收強度在 F-T 組（圖 1 中虛線的凍結解凍組）是有下降的趨勢，這與魚體經過凍結、凍藏及解凍後魚體表層的性質、生化與質地的改變有關，在低溫下，由於酵素活性下降與微生物反應速率變慢，在凍藏溫度下魚的品質變化較為緩

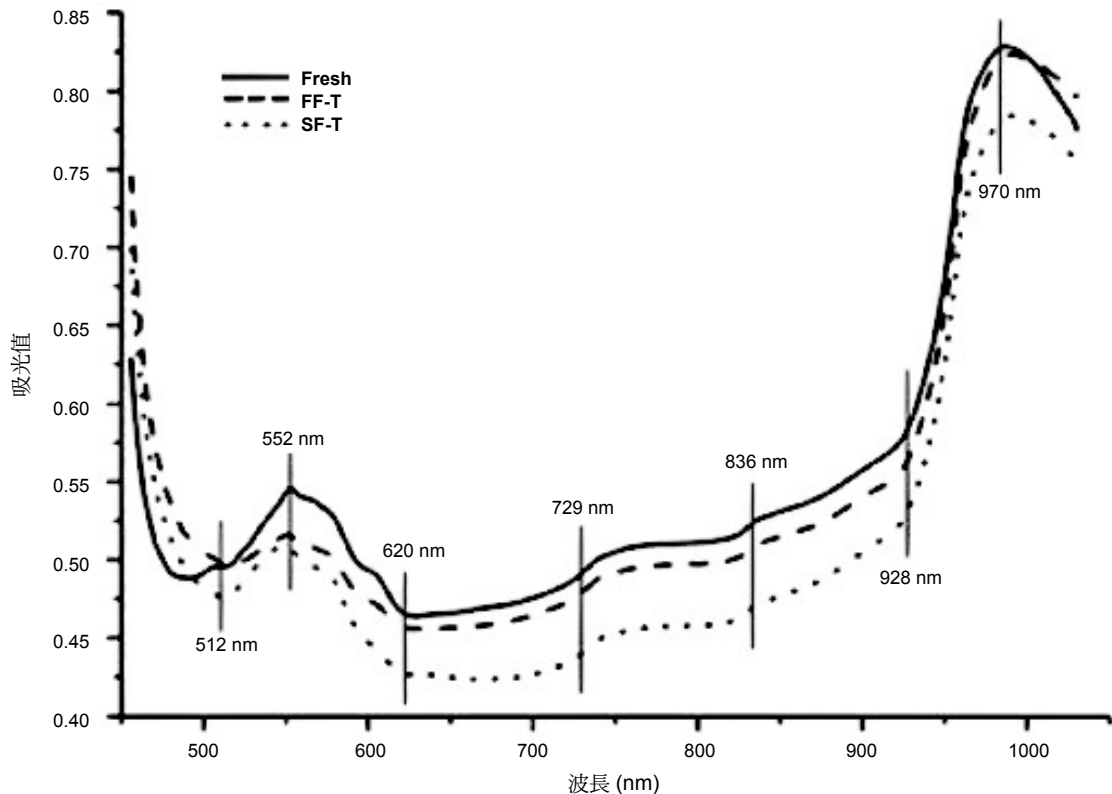


圖 1 大菱鯪的可見光與近紅外光光譜 (Vis-NIR) 吸收波峰圖 (資料來源：Fasolato et al., 2012)

慢，故魚的品質改變與儲存時間、凍結保存與解凍之溫度與速率有關。凍結時會造成蛋白質變性，使蛋白質保水力下降 (Benjakul et al., 2003)，在凍結組別 (F-T) 中，水分的流失就越顯得厲害。比較三組別的吸收波峰，在 928 nm 下，是與脂質、蛋白質的 C-H 官能基振動有關 (Osborne and Fearn, 1986)；除此之外，512 nm、552 nm、620 nm 與含 heme 的色素 (如：血紅素與肌紅素) 有關。另 970 nm、928 nm 與 836 nm 與水分子 O-H 官能基震動有關。

另 Cheng 等 (2014) 利用高光譜掃描 (hyperspectral imaging) 檢測草魚 (*Ctenopharyngodon idella*) 之揮發性鹽基態

氮 (volatile basic nitrogen, VBN) 與實際測量值之間的相關性，結果如圖 2，以 400—1,000 nm 進行掃描，在 780 nm、970 nm 與 O-H 官能基振動有關，430 nm 與 heme 色素 (如：血紅素) 有關 (Sivertsen et al., 2012)。圖 3 為草魚的 VBN 數值以預測與實測之相關性，以最小平方支援向量機 (least squares support vector machines, LS-SVM) 模式計算，其相關係數高達 0.916，圖 4 及圖 5 為 VBN 及近紅外光光譜分析流程。

### β-羥基醯輔酶 A 去氫酶活性

中華民國國家標準 CNS 15793 有針對冷

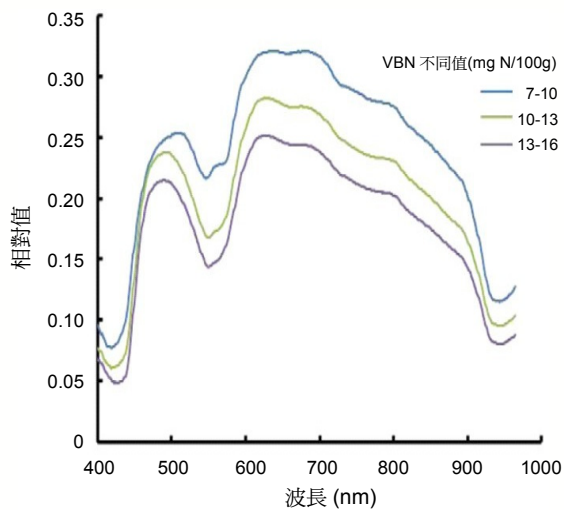


圖2 在不同揮發性鹽基態氮 (VBN) 數值下所對應草魚的可見光與近紅外光光譜 (Vis/NIR) 吸收波峰圖 (資料來源：Cheng et al., 2014)

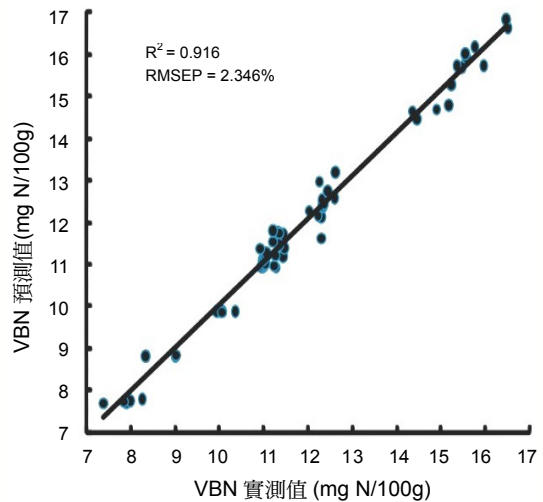
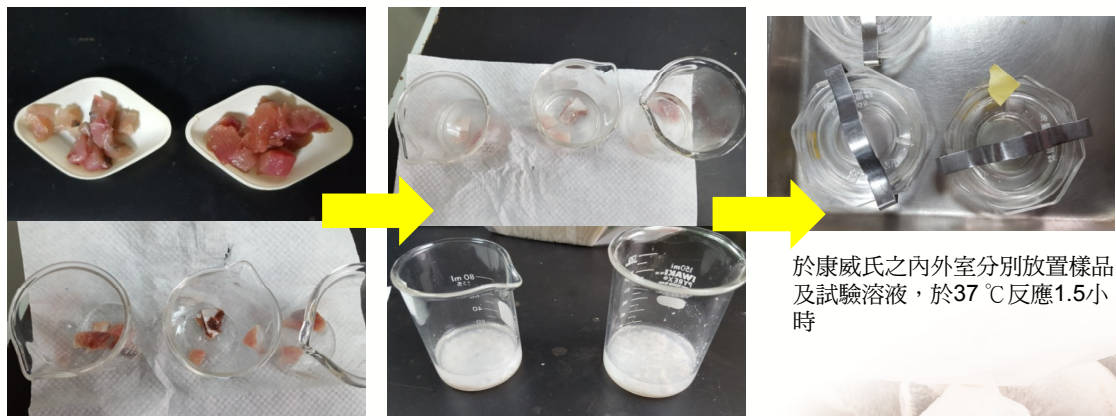


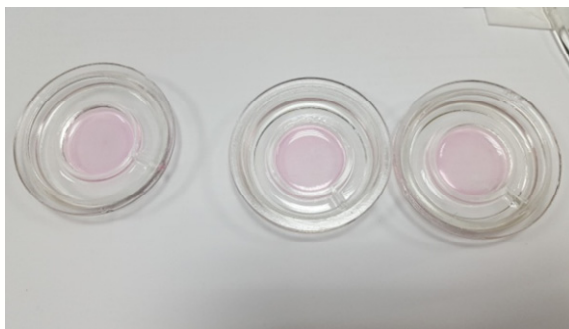
圖3 草魚揮發性鹽基態氮 (VBN) 數值的預測與實測之相關性 (資料來源：Cheng et al., 2014)



秤取魚肉放置於燒杯

加入2.2% 三氯醋酸進行萃取

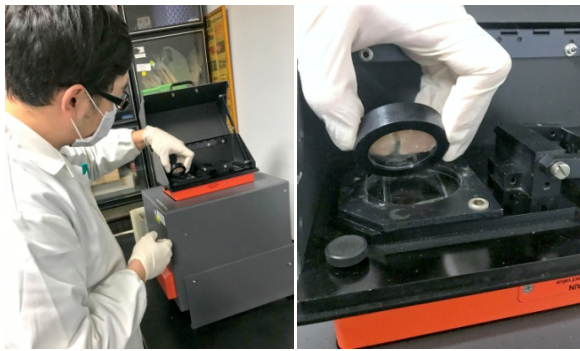
於康威氏之內外室分別放置樣品及試驗溶液，於37 °C 反應1.5小時



反應後以鹽酸滴定內室呈微紅色，再計算其VBN數值

圖4 魚肉揮發性鹽基態氮 (VBN) 檢測流程





魚肉放置紅外光光譜儀進行掃描

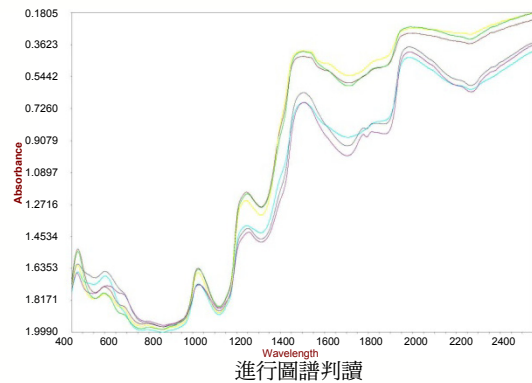


圖 5 魚肉近紅外光光譜分析流程

藏與冷凍的雞肉制定一套分辨的標準，其原理在於凍結處理下會破壞肌肉細胞的粒線體，解凍時粒線體中的酵素釋放到肌漿中，藉由測定肌漿中粒線體  $\beta$ -羥基醯輔酶 A 去氫酶 ( $\beta$ -hydroxyacyl-CoA-dehydrogenase, 簡稱為 HADH) 之活性，以了解雞肉是否經過冷凍處理，其判定方式是以肉汁中 HADH 酵素活性 5.5 units/ml 為界，當測定值小於 5.5 者，為冷藏肉；測定值大於 5.5 者，則為冷凍肉。Fernández 等 (1999) 指出，魚肉在冷凍過程中會釋放出粒線體內的  $\beta$ -hydroxyacyl-CoA-dehydrogenase (HADH) 酵素，利用酵素活性分析可辨別出鰵 (*Solea solea*)、黑斑小鯛 (*Pagellus bogaraveo*)、歐洲無鬚鱈 (*Merluccius merluccius*)、金頭鯛 (*Sparus aurata*)、歐洲舌齒鱸 (*Dicentrarchus labrax*)、大西洋鮭 (*Salmo salar*)、日本對蝦 (*Penaeus japonicas*)、挪威海螯蝦 (*Nephrops norvegicus*) 等魚類之生鮮與冷凍再解凍商品的差異，實驗設計先將樣品分別以  $-18$  及  $-196^{\circ}\text{C}$  冷凍再解凍，與生鮮樣品比較，檢出率高達 90%，其中對蝦類檢出率更高達 100%，酵素活性分析不僅簡單更能快速分辨

冷凍再解凍魚貨。

另外，若水產品經冷凍處理後，由於水產品中含有油脂會與空氣中的氧氣發生油脂氧化反應，在其表面會產生黃褐色，此現象稱之為「油燒」，常發生於冷凍水產品中，雖可利用包冰處理，但效果有限。而冷凍會使水產品體內結構被冰晶破壞，當解凍時，會產生汁液流失 (drip loss) 現象，造成保水力下降，隨冷凍時間越久，汁液流失量越多。因此可利用測定魚體 (水產品) 之色度來當作判斷是否經過冷凍處理之依據，及測定其汁液流失量來推估其冷凍時間之長短。

## 結語

綜上文獻可知，目前對判斷未凍與冷凍水產品的分界仍無明確的指標值可供參考，未來若能發現一個 (或以上) 的指標值在未凍與冷凍水產品中有明顯的差異或分界，也許就能判定水產品是否已解凍或已超過其有效日期，來保障食魚之安全，減少即期品的爭議，避免供應商混賣，據以提供判定冷凍再解凍肉之參考值及供應安全安心水產品。