

冷凍魚綠色肉 (Green meat) 之發生 原因及防止

彭紹楠

一、序 言

本省外銷凍魚類中劍旗魚 (Sword fish)、鰹魚 (Dolphin)、赤海 (Red Snapper) 等為近年外銷美國重要魚類之一，此等凍魚類肉屢次發見肉色變綠 (俗稱 Green meat) 而帶異臭，經遭買方退貨者不少。

茲為探究綠色肉之發生原因，次依其原因研究其檢出法及防止或抑制其擴展方法。將研究心得報告於後：

二、綠色肉的觀察及一般成份

(一) 觀察綠色肉

劍旗魚、赤海在凍結後或在冷藏保存中，魚體之一部或甚至全部失去魚體固有的鮮麗淡紅色或白色，而出現淡青綠色，並同時發生臭水或黝皮醬樣不快臭，尤其在近於皮下筋肉部為甚，鮮魚雖剖開魚體，在凍結前無法確認綠肉色，但經凍結後或冷藏保存中始可確認。

凡魚體在凍結前，應有如何狀態者，始而發生綠色肉，曾自 1963 年 10 月至 1964 年 3 月，於高雄魚市場所卸售延繩釣漁船漁獲物的水藏劍旗魚做如次的調查，結果如第一、二、三、四表：調查項目中，體長係自眼窩前方至尾鰭叉。體重係在魚市場拍賣前秤量重量 (均含吻、內臟)。鮮度係依官覺觀察的魚體色澤，最好者為 1，最劣者為 5，共為 5 階段。硬度亦係依官覺觀察的魚體硬度，分為上、中、下之階段。眼胞水 pH 係使用注射器抽出眼胞水，以東洋 pH 濃度試驗紙測定之，其 pH 值由於經過時間易於變大，故記錄最初測定值與放置後測定值。肥滿度以體長之立方除體重，再乘 10^3 來表示，即： $K = W/L^3 \times 10^3$ 。W 為魚體之重量 (單位 kg)，L 為魚體之體長 (由眼窩前方至尾鰭叉，單位 cm)。

將在魚市場拍賣完畢之劍旗，立即剖開二片，經清水洗滌處理後移入溫度 $-35 \sim -40^\circ\text{C}$ 之凍結室凍結約 20~24 小時，至中心溫度達 -20°C 時施行包冰，然後移至 -20°C 冷藏室保存。經過一個月後觀察結果，如第一表：則綠色肉之發生對於體長、體重、肥滿度、眼濁、入庫時魚體溫度等均無關係。

第一表 凍結前鮮魚狀態對於綠色肉發生關係

號次	體長 (cm)	體重 (kg)	肥滿度	體側	鮮度	硬度	眼濁	眼胞水 pH	水	入庫時溫度 ($^\circ\text{C}$)	綠變
1	100	22	2.20	{ 右 左	1	上上	—	6.1	6.9	10	+
					2			6.1			
2	114	33	2.23	{ 右 左	3	中上	±	6.2	7.0	8	—
					1			6.2			
3	139	49	1.82	{ 右 左	1	中上	—	6.3	7.0	7	+
					1			6.2			
4	133	50	2.13	{ 右 左	3	下中	—	6.3	7.4	10	+
					2						

5	131	52	2.31	{ 右左	2 3	中下	± ±	6.2 6.2	7.0 7.0	6 6	- +
6	142	53	1.85	{ 右左	1 2	上中	± +	6.1 6.1	6.9 7.0	7 7.5	- -
7	155	67	1.80	{ 右左	2 2	中中				6.5 6.5	+ +
8	108	32	2.54	{ 右左	1 2	上中	± ±	6.1 6.1	6.7 6.9	9 9	- -
9	140	57	2.08	{ 右左	3 3	下下	± +	6.1 6.2	6.9 7.0	10 10	+ -
10	115	26	1.71	{ 右左	3 2	下中	± ±	6.3 6.0	7.3 6.9	9.5 9	+ -
11	126	51	2.55	{ 右左	3 4	下下	± ±	6.0 6.0	7.0 6.8	9 9.5	- -
12	176	75	1.38	{ 右左	3 2	下中	± ±	6.0 6.0	7.1 6.9	10 10	+ -
13	194	142	1.94	{ 右左	3 3	中中	± ±	6.1 6.0	6.9 6.4	11 11	+ +
14	175	103	1.92	{ 右左	3 3	中中				11.5 11	- +

第二表 鮮度與綠變

鮮度	1	2	3	4	5	計
各鮮度數(尾)	30	76	52	18	12	188
綠變數(尾)	14	42	32	14	6	108
綠變率(%)	47	55	62	78	50	57

魚體鮮度與綠變率關係如第二表：其中除鮮度5者，由於試料數不足其數字恐不確實外，其餘概以鮮度愈低落者，其綠變率愈大，故魚體鮮度低落對於綠色肉之發生似有關係。

第三表 硬度與綠變率

硬度	上	中	下	計
各硬度數(尾)	48	96	42	186
綠變數(尾)	18	58	28	104
綠變率(%)	38	60	67	56

魚體硬度與綠變率關係如第三表：其魚體硬度愈硬者，綠變愈少。

第四表 鮮度與眼胞水 pH

鮮度	1	2	3	4	5
固體數	26.00	42.00	34.00	22.00	12.00
pH 平均值	6.32	6.49	6.58	6.60	6.81

測定眼胞水 pH，不致損害魚體，而簡易實用，這點對於一般筋肉之腐敗過程變化，大致相同。對於試料 136 例實測 pH 值，予以求 pH 平均值時，如第四表：則鮮度低落者其值愈大。

(二) 正常肉及綠色肉之成份差異

綠色肉與正常肉間，其筋肉的化學成份，諒應具有差異，此等成份含量差異，可察知所引起綠變的必要條件，進而可資推察綠變之發生原因，故將南海遠洋及臺灣近海漁獲劍旗魚、赤海等，經挑選預定輸出之凍魚（經加工以 -35°C 溫度凍結）正常肉、綠色肉實施成份分析。依照一般方法，將劍旗魚、赤海之正常肉及綠色肉分別分析定量其一般成份及氮之形態，比較研究結果如第五表：

第五表 正常肉及綠色肉一般成份

成 份	劍 旗 魚		赤 海	
	正 常 肉	綠 色 肉	正 常 肉	綠 色 肉
水 份 %	79.99	59.40	81.70	82.54
粗 脂 肪 %	1.60 (8.10)	28.13 (69.66)	0.33 (1.82)	0.20 (1.15)
粗 蛋 白 質 %	16.98 (85.93)	11.19 (27.71)	16.84 (92.83)	16.29 (93.94)
灰 份 %	1.18 (5.97)	1.06 (2.63)	0.97 (5.35)	0.85 (4.90)
$\text{NH}_3 - \text{N}$ mg %	16.31	36.84	16.05	59.21
全 — N %	2.72	1.79	2.69	2.60
水 溶 性 — N %	0.66 (24.26)	0.58 (32.40)	0.54 (20.07)	0.67 (25.77)
非 水 溶 性 — N %	2.06	1.21	2.15	1.93
水 溶 性 蛋 白 態 — N %	0.30 (45.45)	0.22 (37.93)	0.38 (70.37)	0.33 (49.25)
水 溶 性 非 蛋 白 態 — N %	0.36	0.34	0.16	0.34
pH	6.2	6.6	6.0	6.4
硫 化 氫 (H_2S)	—	卅	—	卅

測 定 法

(1) $\text{NH}_3 - \text{N}$ ：依 Edward Conway 微量擴散法定量之。

(2) 水溶性—N：秤取磨碎試料 50g，加蒸溜水 200c.c 以攪拌振盪 1 小時，抽出液以離心機分取之，將沉澱加蒸溜水 100c.c 同樣攪拌振盪離心分取，如此反覆操作 3 次，次將上記操作離心分取之上澄液併集於 500c.c 量瓶內加蒸溜水至一定量，取溶液 50c.c 以 Kjeldahl method 測定 N 量。

(3) 非水溶性 —N：(全—N) — (水溶性—N)

(4) 水溶性蛋白態 —N：取水溶性 N 定量用之抽出上澄液 100c.c，置於燒杯以酚酞溶液作指示藥，用 NaOH 溶液中和，次移至湯浴器中加溫並加 1 N 醋酸溶液 2.4c.c，繼續在湯浴器中加溫 30 分鐘，如此致使凝固性—N 悉量凝固，次以濾紙過濾用熱水洗滌後，將濾紙上固形物以 Kjeldahl method 測定 N 量。

(5) 水溶性非蛋白態 —N：(水溶性—N) — (水溶性蛋白態—N)

(6) pH：用東洋 pH 濃度試驗紙 B. T. B. 測定之。

(7) 硫化氫反應：取磨碎魚肉 10g，加等量蒸溜水置於共栓三角瓶，並垂懸醋酸鉛試驗紙，次加 HCl (1:1) 10c.c 後立即密封，而觀察醋酸鉛試驗紙對於硫化氫黑變反應程度。

如第五表所示：綠色肉較正常肉，(1) 氮態氮多，(2) 水溶性氮多，而其蛋白態氮少，(3) pH 值高，(4) 硫化氫黑變反應強。(一般成份之括弧內係水份以外粗脂肪、粗蛋白質、灰份為 100%，水溶

—N性之括弧內係全—N 爲100%，水溶性蛋白態—N 之括弧內係水溶性—N 爲100%，各分別換算值)。綜合觀之劍旗魚、赤海綠色肉之氨態氮及硫化氫反應均較多，顯示魚體鮮度低落似爲其一因，又劍旗魚綠色肉脂肪較多均發生於皮膚脂肪層附近之筋肉部份，而易氧化。所以此三者對於綠色肉之發生原因似有相互作用關係。

三、綠色肉色素

究明綠色肉色素性狀，亦可資推察綠色肉發生原因。經實施如次試驗：

(一) 溶劑抽出

將綠色肉用絞肉機絞碎，再以乳鉢精細磨碎後，以水及各種有機溶劑分別抽出其色素，結果如第六表，據實驗結果觀之，綠色肉色素係水溶性物質，而不溶於甲醇、乙醚及乙醇等有機溶劑。

第六表 綠色肉色素溶劑抽出

溶	劑	劍 旗 魚 綠 色 肉	赤 海 綠 色 肉
蒸 溜	水	溶 出 淡 青 綠 色	溶 出 淡 青 綠 色
甲	醇	不 溶	不 溶
乙	醚	不 溶	不 溶
乙	醇	不 溶	不 溶

(二) 加 熱 變 化

將綠色肉及正常肉同時緩慢加熱，而觀察其變化狀態結果，於溫度 40°C 左右時表面成熟肉狀態，再升高 70°C 時綠色肉之色素消失，與正常肉同樣未能判別，至 80°C 時綠色肉之特有異臭完全消失，繼在 85°C 保持數分鐘，此兩者之差別完全無兩樣。

(三) 綠 色 肉 移 行

魚體背部正常肉剝皮後，做如次綠色肉移行實驗：

- (1) 與綠色肉充份混合磨碎 5 分鐘
- (2) 與綠色肉接觸密着，以橡皮圈固定
- (3) 注射或包冰蒸溜水抽出之綠色肉色素溶液

將上記處理者，各分別放置於 -18~-20°C. -7~-12°C. -2~-3°C. 3~4°C 冷藏庫經過保存 20 日結果，尤其放置後種二溫度者綠色肉本身的綠色部份均有擴大外，餘均尚未致移行正常肉綠變。

(四) 綠 色 部 擴 大

上記第(2)項處理綠色肉，置於 -7~-12°C 者，其綠變部份在長期間極僅少擴大綠變，但置於 -2~-3°C. 3~4°C. 較與短期間極顯明擴大綠變，其擴大狀態，則首先由切片全周邊部，次至於中心部擴大綠變。

(五) 各 種 魚 貝 類 人 工 綠 變

爲確認對於人工綠變之呈色及程度，使用新鮮各魚貝類，將加 5% Na_2S ，以 0.3~0.5c.c./20g 比率，放置貯藏觀察結果，如第七表：

第七表 魚貝類之 Na₂S 人工綠變

魚種	大眼鮪	鯖魚	劍旗魚	鱈魚	鯛魚	蝦	牡蠣
注入直後	+	+	-	+	-	-	+
凍結 20 時間後	+	+	±	+	-	-	+
凍結 10 日後	+	+	+	+	-	-	+

如上表所示：由 Na₂S 人工綠變，各魚貝類頗有差異，其發生綠變時間亦有差異，但鱈魚、鯛魚等內臟各呈顯明的綠變。

(六) 筋肉色素 (Myoglobin, Mb) 的分離及其人工綠變

分離方法：

取鯨筋肉 200 g，磨碎後加蒸溜水 200c.c 攪拌後放置常溫一夜，然後以紗布過濾，將濾液加飽和鹼性醋酸鉛液 50c.c 即行沈澱，次以離心機分取透明濾液，以 NaOH 調整保持中性，而加入飽和 Na₂ HPO₄ 再用離心機使鉛物質完全除去，將是項透明濾液加入 (NH₄)₂ SO₄ 使以飽和時即行沈澱，再施行遠心分離，則得上澄液 (Myoglobin Mb) 及沈澱物 (Hemoglobin, Hb)。

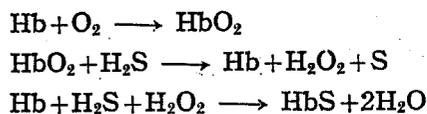
人工綠變：

將上記之上澄液，加入少量之 Na₂ S 或 H₂ S 即呈綠變。另由冷凍劍旗，依照上記操作分離時，加入 (NH₄)₂ SO₄ 使以飽和後放置於冷藏庫一夜，而呈乳濁狀沈澱，雖離心機分離未得充分分離，但此液加入 H₂ S 亦即呈綠變。故為引起人工綠變的筋肉中物質，似由 Myoglobin 物質所致。

(七) 血色素 (Hemoglobin, Hb) 的人工綠變

將上記(六)項分離所得沈澱物溶液，加入 NaOH，次加入 H₂ S (或 Na₂ S) 時，即呈綠變，更加多量時，色調即消失，而呈黃褐色。倘如此以 H₂ S 所得綠色液，加入 H₂ SO₄ 使變成酸性時，則還元原來之桃色，如加入 Na OH 再使變成鹼性時，亦變原來之綠色。故筋肉中，由於 H₂ S 所引起綠變物質，則可推察 Hemoglobin 關係為最大。

據此實驗結果觀之，並依據調查文獻結果 (4. 5. 6)，綠色肉及人工綠變肉色素之吸收曲線，較與正常肉不同，則顯示 620m μ 最大吸收曲線。如有氧存在，其血色素 (Hemoglobin) 與硫化氫結合作用，而生硫化血色素 (Sulf-Hemoglobin HbS)，認為此係綠色肉色素之本態，肉色素因此綠變。其生成反應想程式如次：



四、考 察

(一) 綠變多數發見於皮膚附近部份，而未發生於魚體內部，此種發生條件可推察應為好氣性 (即生成硫化血色素 (Sulf-Hemoglobin) 需氧氣)，為其一因。

(二) 綠色肉之發生既由上述，則魚肉中如有氧存在，其血色素 (Hemoglobin, Hb) 與硫化氫結合作用，而生硫化血色素 (Sulf-Hemoglobin, HbS)，認為此係綠色肉色素之本態，肉色因此綠變。

(三) 綠變既由魚肉變質而起，在凍結前鮮度不佳的魚肉，自亦發生綠色肉，但不甚明顯。凍結時因有溶血作用，使血色素和硫化氫的反應更加容易，且形成冰結晶後便起光的亂反射，綠色益見鮮

明。

(四) 綠色肉的防止或抑制擴展法，首先在船上應實施者有兩法，一為漁獲後魚體儘量脫血，二為應有適當的魚體鮮度保持處理。對於脫血在實際上可能實施方法，為在魚之心臟尚在跳動時，把魚鰓去掉，而使出血，又漁獲後由魚體取出內臟時，含有多量血液的腎臟如未去掉，經久即發生溢血現象，因此應去掉腎臟事屬至要。

(五) 魚體凍結冷藏中的溫度如高，則硫化氫的反應漸次擴大，綠變的範圍亦變大，欲防止此種反應，則需 -20°C 以下的低溫。倘若魚肉發生綠變，則非特將綠變部份切除，其他雖未變色，凡有硫化氫臭的部份，亦須完全削除。

從此可知，原料魚的綠變防止原理，是將高鮮度的魚儘速充分脫血，魚體溫度迅速平均地冷卻至低溫，事屬至要。現在一般的方法，如劍旗標巨大魚體，要在船上使用碎水冷卻，如非特別注意，全魚無法平均冷卻，故魚體雖同，從漁獲至凍結期間延誤時，部份的鮮度發生差異，因此從鮮度較差部份的開始發生綠變。

謝 辭

本報告之完成得國家長期發展科學委員會之補助，其所使用之樣品魚試料，大部份由高雄魚市場與東京通商株式會社高雄分駐所提供，並給予調查測定之方便，以及承蒙鄧博士火土所長、賴分所長永順之鼓勵，李乾壽君之協助，謹併此謝忱。

文 獻

- (1) 苦米地慶一外：冷凍と検査，1959. No8. pp.42~44。
- (2) 山下六郎：冷凍，1957. Vol. 32. No. 358. pp. 10~38。
- (3) 松浦文雄外：日本水産學會誌，1957, Vol. 21. No. 11. pp. 1158~1163。
- (4) H. O. Michel: A study of Sulfhemoglobin, J. Biol. chem 126, 323 (1938)。
- (5) F. Haurowitz: The prosthetic group of Sulfhemoglobin. J. Biol. chem 137.771 (1941)。
- (6) R. Lemberg. J.W. Legge: Sulf hemoglobin Hemation Compounds and Bile Pigment 490 (1949)。
- (7) 谷川英一：罐詰の科學，1945 p. 200。
- (8) 加藤舜郎：食品冷凍の理論と應用（上、下卷），1959。