

南極蝦油製造試驗

陳茂松 陳聰松

Studies on the Manufacture and Storage of the Antarctic Krill Sauce
Mao-Song CHEN and Tson-Song CHEN

The fresh and the frozen antarctic krill were used as raw materials for sauce manufacture. The krill sauce was made by adding various content of salt. The quality of the manufactured sauce was studied. In addition, the sauce quality after preservation were also detected in this experiment.

Antarctic krill with 15, 20, 25, 30% salt content were autolysed by their intrinsic proteolytic enzymes under room temperature. After filtration, the yield of krill sauce products ranges from 68.1 to 77%.

The krill sauce contained amino-N about 30% of total-N. The krill sauce performed with 30% salt content were most lowest in transmittance (330nm), VBN, total-N and amino-N. It was observed that the above parameters were increased as the salt content were decreased. The colour of krill sauce darkened by boiling process, and so did VBN increase from 58.30 mg% to 64.11 mg%. At a storage temperature of $5 \pm 2^\circ\text{C}$ for 104 days, the VBN and transmittance remained almost unchanged. However, the VBN increased and transmittance decreased as the storage went on at higher temperature (i.e. $30 \pm 4^\circ\text{C}$).

In a storage experiment, the 0.025% butyl p-hydroxybenzoate and 3% ethyl alcohol were added respectively. After storing for 114 days, there was no antiseptic effect by these two chemicals from the view point of the increase in VBN. The addition of sodium bisulfite or BHA (butyl hydroxyanisol) could improve the colour of krill sauce after storage. But the increase in VBN after 10-week storage was further promoted owing to the addition of sodium bisulfite and the VBN was doubled as compared to the control.

緒 言

我國所產的蝦油，係由小蝦或雜魚製成，因氣味特殊，為部份人士所嗜食，此種蝦油皆經自然發酵而成¹⁾，製法極為簡單。

南極蝦體小，且其蛋白質分解酵素活性甚強^{2,3)}，形成利用上及加工上的一大瓶頸。但其胺基酸的組成極為平衡⁴⁾，其中甘胺酸含量特多，無論就營養上或食味上而言，確是一種良好的食物，自亦可做上述蝦油製造之原料。

為利用南極蝦天生的體型小，酵素活性強的缺點，藉以製成蝦油，以嘗試做南極蝦利用途徑的一個方法，並研討成品在貯藏中的變化情形，以供加工及利用上的參考，特實施此項試驗，茲將試驗結果報告如下：

試 料

本試驗所用試料係海功號試驗船於1977年1月24日至2月7日，在恩得比東北外緣附近海域（65°28'S, 58°17'E）所漁獲者就地加工蝦油或經-40°C的管棚式凍結室或-35°C的接觸式凍結室凍結8小時，貯於-36°C冷藏庫內保藏，回港後於5月15日卸下改放陸上冷藏庫（-17±2°C）中。供試時未待解凍，即用鐵榔頭予以打碎，秤取需要量使用，所用南極蝦之一般成份請前見報⁵⁾。

試驗方法

南極蝦油的製法係將南極蝦分別用不同重量的食鹽（高級精鹽，NaCl 99.5%以上）摻和，放入20L容塑膠桶中，施蓋，俟完全解凍後再將塑膠桶橫倒滾動，使食鹽與南極蝦混合均勻，即放置於常溫下靠自然醱酵，醱酵完成後，用尼龍布粗濾，未消化物再加以壓榨，務使液體部份完全分離，最後將濾液再用濾紙（Toyo No. 2）過濾即得成品。

在船上製造者，係將捕獲之南極蝦用海水洗淨後，立即處理之，此種南極蝦鮮度良好，大部份是活生的。用鹽醃漬放置第二甲板上（在南極海上室溫為5°C左右，隨着回航室溫漸趨增高），携回分離蝦油。南極蝦油之分析依下列方法實施：

水分、粗蛋白、粗灰分：均依常法測定。

揮發性鹽基態氮：微量擴散法（Conway法）。

胺基態氮：Formol法。

鹽分：硝酸銀滴定法。

pH：用TOA pH meter HM-5A（玻璃電極）測定。

透光率：將南極蝦油用蒸餾水稀釋10倍或100倍後用Spectronic 20或Hitachi 60-100 UV-Vis光電比色計測定，最大吸收波長為330nm，而馬祖所產蝦油之最大吸收波長307nm。

$$\text{消化率}\% = \frac{\text{胺基態氮 (g)}}{\text{全氮 (g)}} \times 100$$

結果及討論

1. 熟成期間之成份變化

使用凍結南極蝦10kg兩份，分別加食鹽3及2kg，混合均勻後放置常溫任其醱酵，每隔一定時日，採樣測定各種成份，結果列於表1。

Table 1. Chemical and physical disposition change of krill sauce in different salting days.

Salting days	NaCl Conc.	pH	Specific gravity	VBN	Total N	Amino N	Amino N	Digestibility	Max. absorption	Transmittance 330nm
	%			mg%	mg%	mg/100ml	mg/100g	%	nm	%
4	30	6.46	1.1998	43.46	1.602	574	479	29.9	330	54.9
8	30	6.55	1.1916	50.64	1.669	608	510	30.1	330	55.2
12	30	6.50	1.1954	54.88	1.660	634	530	31.9	330	54.9
17	30	6.55	1.2027	46.26	1.690	657	546	32.3	328	55.7
20	30	6.52	1.2107	47.86	1.690	670	553	32.7	330	54.9
23	30		1.2029	49.39	1.690	678	564	33.3		
27	30		1.2102	48.48	1.690	654	540	31.9		
4	20	6.58	1.1357	46.16	1.943	669	589	30.3	334	64.9
8	20	6.58	1.1519	53.16	1.887	662	575	30.5	334	60.7
12	20	6.58	1.1752	58.48	1.760	692	589	33.5	334	64.1
17	20	6.67	1.1716	64.41	2.020	730	623	30.8	330	61.1
20	20	6.64	1.1897	49.58	2.020	746	627	31.0		58.8
23	20		1.1795	55.18	2.020	722	612	30.2		
27	20		1.1842	50.74	2.020	782	660	32.6		

在為時27天的熟成期間中，所分離的蝦油，其各種成份包括pH, VBN, AN及比重均有增加，但變化幅度並不很大。就30%NaCl與20%NaCl區的相異而言，前者的Amino N, pH, 及VBN均較低，證明鹽分有抑制魚體自家消化及延遲腐敗作用的功能，此和一般鹽藏法的基本觀念⁶⁾並無不同。

比重亦以30%NaCl區為高，由於該區的TN在1602~1690mg%間，較20%NaCl區的1760~2020mg%為低推測，其高低差異並非由可溶性氮所形成，而是溶解的食鹽量不同所致。

比重的相異既為食鹽的溶解量不同為主要原因，則高比重區的30%NaCl區鹽分含量自亦較高，設消化程度相同時，該南極蝦油的含氮因受到鹽分含量影響，其呈值顯然較低，方為合理，但筆者等，將全氮及胺基態氮分別除以比重後的數值比較，則20%NaCl區的含氮量仍然較高，足證NaCl過多，蛋白質變性度較高，溶解度減低，且其自家消化亦會受阻。

2. 用鹽量對於成份品質之關係

依照前述方法，用冷凍南極蝦分別加15, 20, 25, 30%等不同量的食鹽，醃漬後，第一次於第45天及第51天，第二次於第97天分離蝦油及蝦醬（殘渣）並加以分析，結果列於表2。

由表2可知，南極蝦油的收率以用鹽少者為高，此和前節的結果相同，證明食鹽有抑制消化的功能，至於消化率雖均在34%上下，但TN及AN均隨着用鹽量的增多而減低，因此，用鹽量較低的15%及20%區，蝦油收率既高，而TN, AN含量亦較豐富，故蝦油中TN及AN絕對量仍以低鹽量區為佳，只是低鹽區的VBN含量較高為其缺點，由此可見，如欲速釀南極蝦油，用鹽量不能太多，惟所得蝦油不耐久藏為其缺點，否則如以久藏為目的時用鹽量應酌予提高，如用鹽量為30%區，在第97天時，其品質尚稱相當穩定，其VBN仍保持在第45天的水準，惟經品評結果被認為味道過鹹為其缺點。反之，15%區的VBN含量則由73.72mg%升高到92.06mg%。其餘25%及20%區的VBN變化情形均較微，由以上試驗結果衡量，南極蝦油製造時的用鹽量以20%或以上為適當。

另外在用鹽量30%區同時添加1% NaHSO₃，在30%, 25%及15%區分別各添加0.02%BHA，於第51天測定各項成份結果，確認添加NaHSO₃者顏色較鮮紅，但VBN含量大為增加，達99mg%，高居各區之首位。BHA係用少量酒精先溶解後添加，除成品之透明度較未添加區略好，紅色度增加及VBN含量稍低外，TN, AN含量亦均較低，消化率較未添加區稍差，總之，於南極蝦油釀造時添加適量BHA，有改善色澤之效，惟南極蝦自體消化略受到阻礙，使熟成時間加長。用BHA, BHT等酚系抗氧化劑於蝦類加工品可防止蝦殼色素或紅皮魚類及鮭等肌肉色素的褪色等已分別有報告。

3. 南極蝦油在貯藏中之品質變化

一般蝦油在貯藏中會發生顏色暗化及異臭終至腐敗，而嚴重地影響成品的品質，為明瞭南極蝦油在貯藏中的品質變化，於南極洋上將剛漁獲之南極蝦，立刻加30%的NaCl，置15±10°C處熟成100天後，予以分離蝦油，並取其中一部份再加熱至沸騰，放冷後密閉於玻璃瓶內，以比較品質變化情形。

所得生南極蝦油及熟南極蝦油之一般成份分析結果列於表3。

Table 3. Chemical composition of fresh krill sauce and boiled ones

Process	Moisture	Crude protein	Crude fat	Crude ash	Salinity	pH	VBN	Transmittance
	%	%	%	%	%		mg%	% (330nm)
Boiled	64.66	9.79	0.130	22.78	24.31	5.97	64.11	29.2
Fresh	65.10	9.23	0.126	22.90	24.51	6.01	58.30	43.1

由結果獲知，南極蝦油經煮熟後因蒸發致水分略減以及透光度顯著降低、顏色暗化，似為Maillard反應所致，VBN則因加熱而由58.30mg%增至64.11mg%，此和Fish soluble經90~95°C，

Table 2. Chemical and physical disposition of krill sauce in different

Salting days	Conc. as NaCl		Yield of sauce	Weight of residue	Moisture of residue	Specific gravity	VBN	Total N		Amino N	Digestibility	Max. absorption	Transmittance
	%	NaCl concentration.						mg%	mg%				
45	30	68.1	42.0	48.86	1.2129	47.60	1.514	673	555	36.7	331	39.3	
	25	75.6	31.0	52.61	1.2025	51.40	1.602	672	559	34.5	335	39.1	
	20	77.5	23.0	52.60	1.1842	58.02	1.786	714	603	33.8	331	44.1	
	15	77.0	23.0	53.87	1.1608	73.72	1.829	724	624	34.1	330	46.9	
51	30*	70.8	36.5	47.05	1.2121	99.00	1.620	601	496	30.6	330	60.8	
	30**	63.1	46.0	62.30	1.2051	42.52	1.470	544	451	30.7	331	58.2	
	25**	70.0	36.5	64.57	1.1942	44.52	1.480	524	439	29.7	330	56.5	
	20**	77.7	25.0	56.28	1.1780	51.23	1.530	552	469	30.7	330	52.7	
97	30	62.69	47.14	47.14	1.2120	42.10	1.442	478	556	38.5	330	58.7	
	25	67.60	51.98	51.98	1.2038	60.40	1.562	519	625	40.0	330	61.9	
	20	70.62	51.55	51.55	1.1850	66.61	1.795	576	683	38.0	330	68.6	
	15	72.17	50.94	50.94	1.1655	92.06	1.872	655	763	40.7	330	70.2	

*NaHSO₃ added was 1% of krill weight.

**BHA added was 0.02% of krill weight.

15分鐘之加熱後，VBN增加 1.5倍⁹⁾比較，增加幅度並不算很高，其餘各成份都無明顯變化。

次將以上二種南極蝦油分別置於低溫 ($5 \pm 2^\circ\text{C}$) 及常溫 ($30 \pm 4^\circ\text{C}$) 等恒溫庫內，定期測定透光度變化情形，結果如表 4 及表 5：南極蝦油之吸收spectra 如圖1，於 330nm處有最大吸收，和筆者的另一試驗⁹⁾，將南極蝦之水解物測定之spectra圖極為相似。

Table 4. VBN change of krill sauce stored at low temperature and room temperature during 104-day storage period.

Days	VBN mg%	$5 \pm 2^\circ\text{C}$		$30 \pm 4^\circ\text{C}$	
		Fresh	Boiled	Fresh	Boiled
Start		58.30	64.11	58.30	64.11
15		57.88	64.70	63.40	70.66
21		58.24	64.76	65.20	72.12
32		59.25	71.97	65.74	72.12
45		62.49	70.42	68.47	72.94
54		64.93	70.31	70.29	73.01
64		54.98	62.30	65.09	70.45
76		53.12	60.31	67.71	71.20
92		57.47	62.21	71.92	72.64
104		56.17	61.58	67.46	71.39

Table 5. Transmittance change of krill sauce stored at low temperature and room temperature during 117-day storage period.

Days	T%	$5 \pm 2^\circ\text{C}$		$30 \pm 4^\circ\text{C}$	
		Fresh	Boiled	Fresh	Boiled
Start		43.2	29.2	43.2	29.2
15		44.5	32.7	42.0	30.9
21		42.2	31.6	39.9	28.4
32		40.4	31.2	36.2	26.9
45		40.3	29.8	33.9	25.8
54		42.7	31.7	31.8	24.5
64		42.7	32.4	31.8	24.4
76		40.3	30.9	27.7	21.8
92		39.8	30.6	26.3	20.8
104		41.4	31.6	25.2	21.1
117		45.5	31.7	24.4	19.9

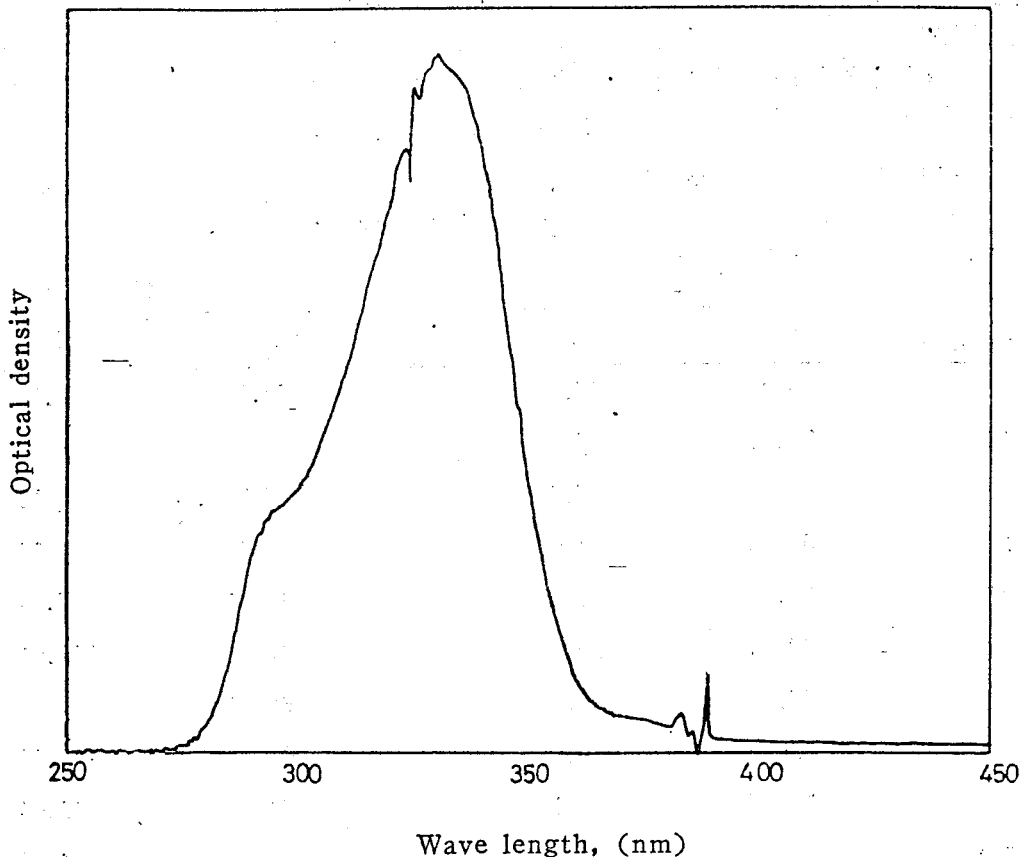


Fig 1. Absorption spectra of krill sauce

在為期104~117天的貯藏期間中，貯於低溫者無論生、熟南極蝦油的透光率變化極微，幾乎保持原來的程度，至於貯存在常溫者，透光度隨着貯藏日數之增加而逐漸減低，即次第暗化，在 117天期間內透光率之減少無論生、熟南極蝦油幾達40%之多，因此欲保持蝦油固有顏色與透明度，將蝦油貯藏於 5°C溫度下，即可充分地達到目的。

至於pH在貯藏期間中殊少變化，均略呈酸性，與 VBN增加之現象相比，兩者間顯然無相關關係存在，因此尚無法以pH判斷新鮮度之變化情形。

4. 各種防腐劑對於南極蝦油之防腐效果

以醬油一般習用之防腐劑¹⁰如對羥苯甲酸丁酯 (Butyl p-hydroxybenzoate)，酒精等以及在上面已有試用之NaHSO₃及BHA分別添加於南極蝦油中密封，置於常溫下，由VBN及透光率之變化來評斷是否有防腐效果，結果如表6及表7。

一般而言，經過煮熟之南極蝦油，其VBN含量恒高於生南極蝦油，此和上面的試驗結果相同，至VBN生成量最高者為添加1%的NaHSO₃區，其在第1週即有 95.24mg%，至第10週則已達 120mg%，此種情形已出現於上次試驗，故言：添加 NaHSO₃於南極蝦油中，固能防止色澤之暗化，保持固有之蝦紅色，惟相反地有促進 VBN 之生成，咸屬不宜，而一般醬油習用之防腐劑，如對羥苯甲酸丁酯及酒精等，在本試驗中由 VBN 生成量而言，無論對於生、熟南極蝦油均無效果，至於添加BHA係為防止蝦紅色的褪色，其本身並無防腐效果，故VBN生成量未比對照區少，乃係意料中之事。因此，欲保持南極蝦油品質，仍以貯藏在 5°C左右之低溫處為佳。

5. 南極蝦油與馬祖蝦油之比較

本省常見的蝦油，以馬祖產者最富代表性，且為一般人熟悉及嗜好，因此以馬祖蝦油做比較之對

Table 6. Comparison of VBN (mg%) change of krill sauce between different antiseptic or antioxidant added.

Kinds and conc. of additives	Conc. as NaCl(%)	storage period (weeks)									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	28.79	46.00	47.12	48.48	50.32	49.57	50.62	53.37	52.11	56.91	58.25
2*	28.20	60.11	71.02	64.18	70.21	65.14	69.31	75.13	73.33	76.43	90.13
3	27.73	45.56	45.81	49.42	52.90	51.82	50.88	55.91	55.11	59.99	59.17
4*	27.61	44.94	50.49	57.98	67.97	65.91	72.81	73.43	73.51	75.53	76.45
5	28.63	44.95	47.49	50.19	54.59	53.83	50.69	59.52	58.12	60.75	61.53
6*	29.09	52.55	67.00	65.39	71.62	62.04	70.47	72.18	73.18	75.02	76.64
7	27.81	95.24	84.16	98.57	104.43	106.36	103.51	104.98	107.21	115.12	120.34
8	28.23	38.17	42.30	43.80	49.87	43.13	50.79	54.60	57.60	57.36	59.12
9	26.26	38.38	45.06	48.31	43.20	41.24	49.45	67.71	68.72	70.26	70.76
10	22.77	46.62	44.63	49.94	47.30	52.45	52.11	53.84	55.21	60.50	59.67
Average of storage temperature(°C)		15.5±.5	17.3±.8	19.3±.7	19.6±.4	18.9±.4	19.4±1.0	20.5±.5	20.3±.9	23.0±.7	23.1±.1

* Boiled krill sauce.

Table 7. Comparison of transmittance (330nm, %) change of krill sauce between different antiseptic and antioxidant added

Kinds and Conc. of additives	Conc. 'as NaCl (%)	storage period (weeks)									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	28.79	28.3	26.1	27.6	26.9	26.4	24.1	25.7	25.3	24.9	24.7
2	28.20	31.0	30.2	29.4	28.4	30.3	28.0	22.0	27.4	27.2	27.0
3	27.73	29.6	26.8	28.0	26.5	27.2	25.9	25.7	25.5	25.5	25.1
4	27.61	32.0	29.9	29.2	29.1	30.3	28.0	27.9	28.2	28.0	27.9
5	28.63	27.5	25.9	24.8	26.0	26.3	26.1	25.5	25.3	25.4	24.3
6	29.09	30.9	28.4	27.9	27.9	29.5	27.9	26.7	28.0	27.9	27.2
7	27.81	25.4	25.5	21.9	24.5	24.8	24.5	24.2	24.0	24.0	24.0
8	28.23	26.1	26.5	25.1	25.9	25.2	26.1	25.5	25.5	25.1	23.8
9	26.26	27.9	27.9	25.7	26.5	26.2	25.5	24.7	24.8	25.0	24.6
10	22.77	29.7	31.9	28.8	28.2	28.6	27.9	28.0	28.2	27.9	27.9

象，較易明瞭品質之良窳。

本試驗用於做比較對象之馬祖特級蝦油（馬祖南竿鄉復興村99號，合記蝦油廠出品）購於馬祖，惟製造日期及方法均不明，茲將該蝦油於不同時間之分析結果列於表8。

Table 8 Proximate analysis of shrimp sauce manufactured in Ma-Tzu.

Date of analysis	moisture	pH	Total N	Amino N	VBN	Transmittance (307nm)
	%		%	mg%	mg%	%
Mar. 27,78'	69.12	5.90	1.49	571.64	181.71	52.2
Apr. 24,78'	67.40	6.28	1.47	577.50	188.79	50.6
May. 29,78'	67.49	6.48	1.49	671.31	190.29	48.64
Jun. 27,78'	67.07	6.49	1.47	584.70	190.94	48.01

由分析結果獲知其鹽分為25.58%，由此推之，其用鹽量亦約在25%之譜。與在南極洋所製之南極蝦油（Table 5）比較，則南極蝦製造時用鹽量稍高（30%），故其水分含量相對地較低，雖然如此，南極蝦油的全氮量（1.48%，換算粗蛋白為9.23%）仍不低於馬祖蝦油，胺基態氮含量亦有同樣現象。表示南極蝦油的品質並不比馬祖蝦油為遜，此外其pH及VBN含量雖與貯藏期間長短有關，惟在商店出售狀態下所購得的馬祖蝦油，應可代表平常所出售時的品質。如斯者，其pH及VBN均過高，尤以VBN為甚，達181~190mg%。據推測當以製造時之原料不新鮮或製造後貯藏時間過久所致。南極蝦油與馬祖蝦油經輔仁大學食品營養系品評結果，以前者較後者為優，其原因似為VBN過高，使味道、嗅氣均受到不良影響，或成份上有任何不同所致，則尚待進一步的研究。

據阿部¹¹⁾分析其所製南極蝦油結果，確認有次黃嘌呤（Hypoxanthine），次黃嘌呤核苷（Inosine）及尿酸（Uric acid）等存在，次黃嘌呤核苷量隨着貯藏期間之增加而減少，至於次黃嘌呤量則愈趨增加，而雖然為數極少，亦發現有一磷酸腺苷（Adenylic acid）存在。足見蝦油，包括南極蝦油在貯藏中隨着貯藏日數增加，會生成各種不好的成份使品質劣化。像馬祖蝦油，本所自製南極蝦油之品質劣化不外乎屬於此種變化的範疇內。

摘 要

利用南極蝦的強力蛋白質分解酵素活性，在南極海上，將剛漁獲的南極蝦以及經冷凍貯藏的南極蝦做為原料，加10~30%的食鹽於常溫下試製南極蝦油，並觀察試驗貯藏中的品質變化情形得到以下之結果：

1. 南極蝦於常溫下加20~30%食鹽醃漬後第4日起所分離南極蝦油之TN與AN含量之比為100:30，已趨於穩定，以後殊少變化。
2. 加15, 20, 25及30%等不同食鹽量製成的南極蝦油，收率最高者達77%（用鹽量15%）隨着用鹽量的減低而減少，最少者為68.1%（用鹽量30%）。
3. 加30%食鹽製成的南極蝦油，其比重，VBN, TN, AN, 透光度（330nm）等均較用鹽量少者低。
4. 南極蝦油製成後，經煮沸則透光率（330nm）減低，顏色暗化，VBN由58.30mg%增至64.11mg%。生、熟南極蝦油分別在低溫（5±2°C）及常溫（30±4°C）貯藏104天，結果VBN及透光率在低溫均幾無變化，貯藏於常溫者VBN略有增加，透光率却減低。
5. 由VBN生成量判斷生、熟南極蝦油添加藥劑保存10週之效能，獲知加0.25g/l對羥苯甲酸丁酯

及3%酒精等均無明顯效果，加 NaHSO_3 反而促進 VBN 之生成，其在第10週時VBN生成量為120.34 mg%，高出各種生南極蝦油1倍之多。

6. 南極蝦油的全氮和胺基態氮含量略高於坊間所售一種馬祖蝦油，並具較低的pH及VBN值，實際品評結果，亦得較高評價。

參 考 文 獻

1. 鄭森雄 (1977)：蝦醬及蝦油，台灣水產加工業實況，JCRR Fisheries series No. 25A, 180-181。
2. 關仲夫，小澤龍太郎，新井健一 (1975)：南極産オキアミの筋肉蛋白について。日本水産學會誌，41, 1287-1292。
3. 篠瀨正明 (1971)：ユーフォーシアの化學成分および食用ソリュブルへの利用。東海區水産研究所研究報告，No. 65, 59-66。
4. 渡邊武彦，松井麒三郎，湧口浩也，衣卷豐輔 (1976)：オキアミの利用に関する研究 -II. 營養價に関する成分の分析。東海區水産研究所研究報告，No. 85, 13-30。
5. 陳茂松，陳聰松 (1977)：南極蝦漁業技術及漁場資源開發—南極蝦加工試驗。台灣省水產試驗所特別試驗報告，35-58。
6. 谷川英一 (1947)：“鹽藏食品”，P. 210, 生活社(東京)。
7. 外山健三 (1946)：水産物における酸化防止劑の使用とその管理，Japan Food Science. (日文) (5)(7.) 33-37。
8. 篠瀨正明 (1969)：フイツシユソリュブルに関する研究—VI，魚體の酵素分解における細菌數と揮發性鹽基態窒素の變化。東海區水産研究所研究報告，No. 58, 127-134。
9. 陳茂松，鞠小倩 (1978)：南極蝦液化蛋白製造試驗，未發表。
10. 衛生署 (1976)：食品添加物使用範圍及用量標準。
11. 阿部憲治 (1967)：南極オキアミを利用した魚醬油，New Food Industry (日文), (19), (1), 41-43。