

不同pH值檸檬酸鈉緩衝溶液對鱈魚之保鮮效果

張士軒·劉世芬

Effect of pH-Adjusted Sodium Citrate Buffer Solutions on the Freshness of Dolphin (*Coryphaena hippurus*) during Storage

Shyh-Shiuan Chang and Shyh-Fen Liu

In order to inhibit the production of histamine during storage, it is necessary to improve the postharvest treatment of dolphin (*Coryphaena hippurus*). Sodium citrate buffer solutions (SCBS) with different pH (4, 5 and 6) were prepared by seawater, 0.1M citric acid and 0.1N NaOH. Raw dolphin were immersed in the SCBS and stored at 0°C and $28 \pm 2^\circ\text{C}$ for 20 days and 40 hours respectively. The indices such as pH, volatile basic nitrogen (VBN), aerobic plate count, K value, histamine content and organoleptic test were used for estimating the freshness of dolphin during storage. Comparing with the pH of raw dolphin, the pH of SCBS with a lower value increased during storage while those with a higher value decreased. Low storage temperature and low pH SCBS not only slowed down the increase of pH in the dorsal meat but also effectively inhibit the growth of bacteria. Judging from VBN, K value and organoleptic test, the time required for initial putrefaction of the fish stored at 0°C were 18 times longer than those stored at $28 \pm 2^\circ\text{C}$. The production of histamine was apparently inhibited by low storage temperature than the pH-adjusted SCBS. If the fish meat clearly softened, it cannot be used for eating raw or processing because histamine content in the fish meat may reach a level of 100 mg% or more. From the above results, it was suggested that dolphin must be stored at a constant low temperature by either icing or freezing. Low pH SCBS ice was also available for this purpose.

前 言

鱈魚 (dolphin, dorado, mahimahi, *Coryphaena hippurus*) 俗名鬼頭刀, 本省的主要產地在台東、屏東及宜蘭等 3 縣, 為周年性漁獲物, 盛產期為每年的 4~5 月, 大多以延繩釣和流刺網漁獲⁽¹⁾。民國 72 年台灣地區鱈魚的總生產量值分別為 6 千 9 百多公噸和 2 億 5 千多萬元, 其中沿岸及近海漁業之統計值分別為 6 千多公噸及 2 億 3 千多萬元⁽²⁾。圖 1 顯示, 鱈魚的年生產量值從民國 53 年至 72 年呈現緩慢而不穩的成長趨勢。

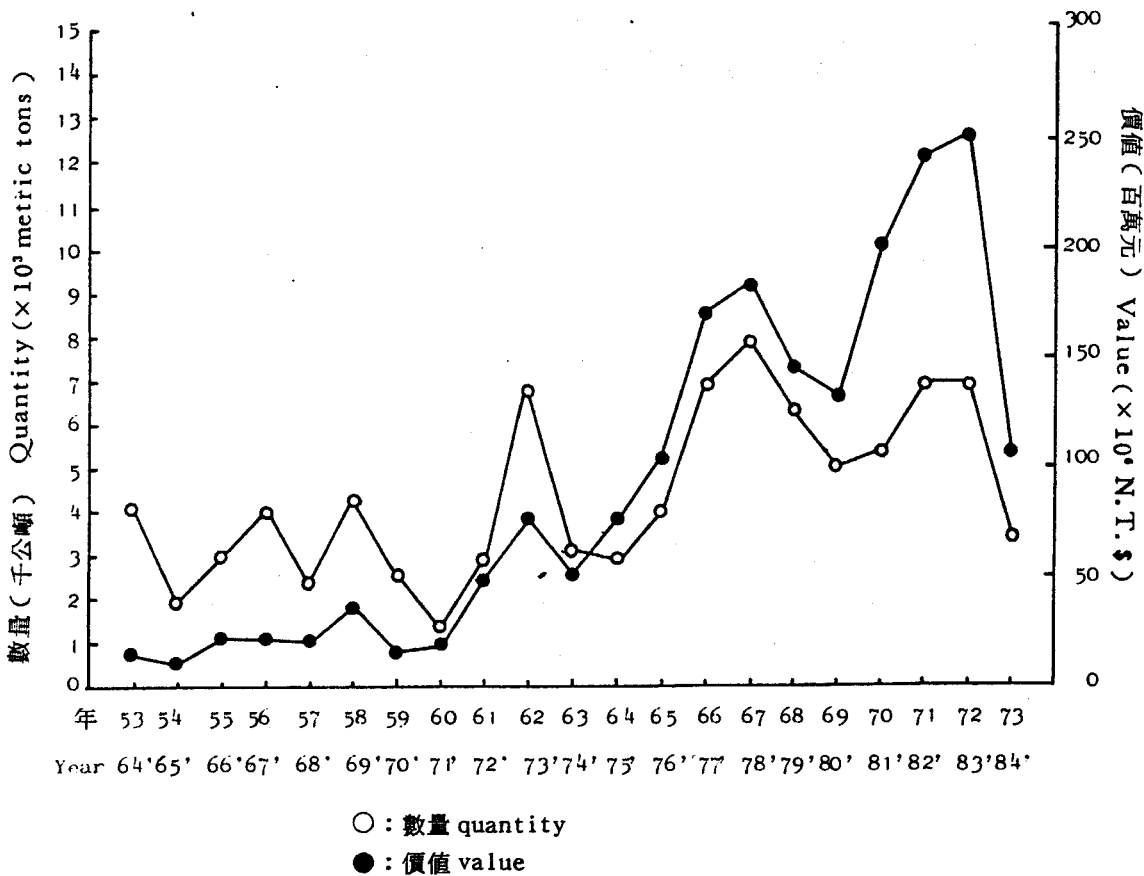


圖1 民國53年至73年台灣地區鱈魚生產量值

Fig. 1 Quantities and values of *C. hippurus* in Taiwan district from 1964 to 1984.

鱈魚的用途，可以作為釣餌，亦可供人食用。由於其肉質粗糙且無美味，不為國人嗜食，致售價一向偏低。民國70年以前產地的平均價格為每公斤26元左右，其後由於成功地以魚排和煉製品等加工品外銷至美國的加州和夏威夷州，其售價便激增至每公斤40元左右。此等加工品之主要產地位在高雄地區，由於美國人喜其外型酷似牛排之肉質，因而促進了其穩定的外銷量值。

筆者曾調查原料鱈魚的狀況，發現高雄和屏東地區大多是冷凍者，少數為生鮮者，後者概以水冰保持低溫；台東地區由於漁船設備較差，冰藏狀況並不理想，甚至於只放在甲板上不加任何的保鮮處理。為進一步瞭解不適當的保鮮處理對鱈魚品質之影響，筆者曾於民國73年6月隨民間漁船在台東成功外海進行研究，發現在29°C海水中死亡6~8小時的鱈魚有明顯的肉質分解（decomposition）或自家消化（autolysis）的現象，魚體呈軟化之狀態；若是死亡不久即釣獲者，魚肉堅實，富有彈性，體表有良好的光澤，硬直現象發生時魚體呈現大幅度的彎曲狀態。

我國輸美的冷凍鱈魚排往往含有過量的組織胺（histamine）⁽³⁾⁽⁴⁾，而時遭扣退⁽⁴⁾。為維護商品的信譽，生產安全的產品，首先應對漁船上漁獲物之處理方式加以改進，才能提供良好品質的原料魚以生產品質良好的產品。

食品的酸度會影響食品中微生物的生長⁽⁵⁾，並防止其破壞⁽⁶⁾，故增強其酸度可以延長其保存期限

。Yamamoto 等⁽⁷⁾研究 7 種有機酸對腐敗細菌之抑制效果，發現在 pH 5.0 時以醋酸的抗菌力最強，其次是琥珀酸和乳酸，而檸檬酸、酒石酸和蘋果酸則很弱。由於有機酸抗菌力之大小與其未解離型分子的比率有密切的關係，pH 值越低，其比率較高，並且有細胞膜透過性，故檸檬酸水溶液的 pH 值如調整到 5.0 以下，其抗菌力應可提高。

爲了延長牛、羊屠體的保存期限並節省能源，Osthold 等⁽⁸⁾於水中加入 2% 醋酸、1% 乳酸、0.25% 檸檬酸及 0.1% 抗壞血酸，將此混合酸液噴洒在牛、羊屠體的表面上，然後在 7°C 和 10°C 保存，結果有效地抑制了腸內細菌和大腸菌群之生長，減少生菌數，具有延長保存期限之效果。筆者曾以 pH 4.5、5.5、6.5 的 5°C 檸檬酸鈉緩衝溶液進行吳郭魚和硬尾鰻的貯存試驗，可保持其肉質 10 天和 6 天以上不致腐敗，但體表及酸液中却含有很高的生菌數則有待克服，並推測此等細菌不是腐敗菌，而是低溫耐鹽性細菌，能利用檸檬酸爲營養源以大量繁殖⁽⁹⁾。

基於前述之背景，爲了改進沿岸和近海漁船上鱈魚的保鮮處理方式，乃調製數種不同 pH 值的檸檬酸鈉緩衝溶液，將新鮮的鱈魚浸漬其中，於不同溫度下貯存，從 pH 值、揮發性鹽基態氮 (VBN) 值、K 值、生菌數、組織胺以及官能檢查等鮮度指標，研究能減少生菌數和組織胺產生量的最適條件，以提供業者改進漁船上的保鮮作業之參考，期能提供良好品質的原料鱈魚，增進其加工品或生鮮品之衛生和安全。

材料與方法

一、原料魚：

爲高雄市旗津漁港當天捕獲的鱈魚 (*Coryphaena hippurus*)，共 29 尾，平均體長 65.88cm，平均體重 2.53 kg。採樣後在 30 分鐘內運至台灣省水產試驗所高雄分所實驗室中，立即進行以下之實驗。

二、前處理及貯存方式：

(一) 實驗 1

先將海水 (鹽度 35‰) 以 0.1 M 檸檬酸及 0.1 N 氫氧化鈉配製 pH 4.0 和 5.0 的檸檬酸鈉緩衝溶液，裝入塑膠袋中。將鱈魚分成 3 組，分別置入上述緩衝溶液及未經處理的海水中浸漬，於 $28 \pm 2^\circ\text{C}$ 液溫貯存 40 小時，在第 0、16、26 及 40 小時分別取樣測定其鮮度。

(二) 實驗 2

先將海水 (鹽度 35‰) 以 0.1 M 檸檬酸及 0.1 N 氫氧化鈉配製 pH 4.0、5.0 和 6.0 的檸檬酸鈉緩衝溶液，裝入塑膠袋，置於 5°C 冷房中，於塑膠袋周圍放置碎冰，使浸漬用緩衝溶液和海水在實驗期間維持在 0°C 左右，或將塑膠袋直接放在 0°C 恆溫箱中冷卻至 0°C 備用。將鱈魚分成 4 組，分別投入上述 4 種浸漬液中，貯存 20 天，於第 0、4、8、12、16 及 20 天分別取樣，測定其鮮度。

三、藥品：

檸檬酸爲食品級，其他分析用藥品均爲特純級以上。

四、測定項目：

- (一) 檸檬酸鈉緩衝溶液及海水：pH 值⁽¹⁰⁾、生菌數 (Aerobic Plate Count, APC)⁽¹¹⁾。
- (二) 魚體：pH 值⁽¹⁰⁾、生菌數⁽¹¹⁾、揮發性鹽基態氮 (Volatile Basic Nitrogen, VBN)⁽¹²⁾、K 值⁽¹³⁾、官能檢查⁽¹⁴⁾及組織胺 (Histamine)⁽¹⁵⁾。

結果與討論

一、鱈魚在 $28 \pm 2^\circ\text{C}$ 檸檬酸鈉緩衝溶液及海水中貯存時鮮度之變化 (實驗 1)。

(一) 浸漬液 pH 值 (圖 2)：

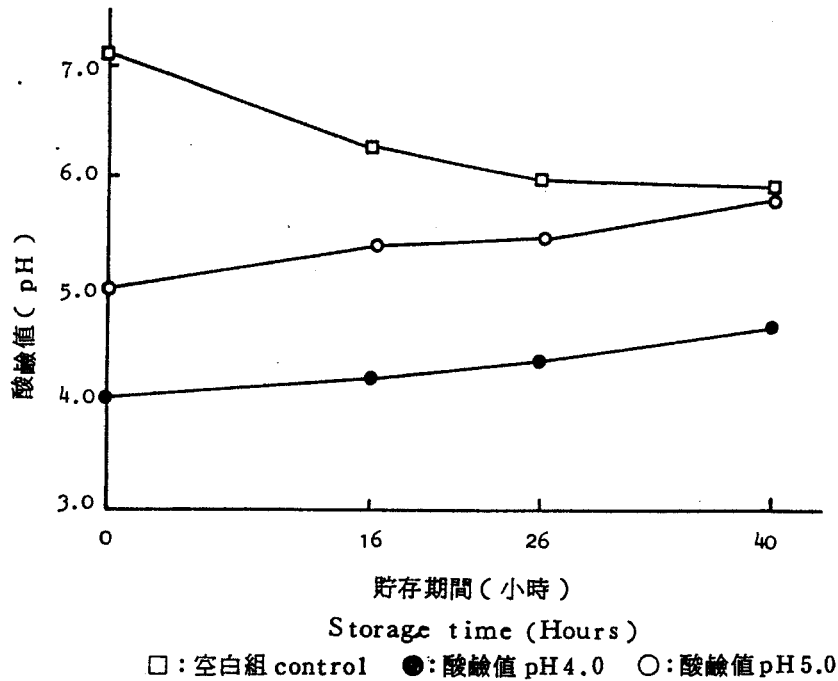


圖 2 鱈魚在 $28 \pm 2^\circ\text{C}$ 檸檬酸鈉緩衝溶液中貯存 40 小時期間浸漬液酸鹼值之變化

Fig. 2 Changes in pH value of immersing solutions of *Coryphaena hippurus* during storage in sodium citrate buffer solutions at $28 \pm 2^\circ\text{C}$ for 40 hours.

在 40 小時的貯存期間，pH 4.0 的檸檬酸鈉緩衝溶液（簡稱 pH 4.0 組，以下類推）之 pH 值 4.0 逐漸上升到 4.65，pH 5.0 組從 5.0 漸增至 5.81，空白的海水組則從 7.11 漸降至 5.88。pH 4.0 和 5.0 兩組的 pH 值之所以上升，可能是魚體（最初 pH 值 5.6）內外 pH 的平衡作用所致，而由存在於浸漬液和魚體表面的微生物利用檸檬酸和魚體表面分泌物繁殖時產生之鹼性分解產物之可能性較低，因為空白組的 pH 值呈下降之趨勢。

(二) 浸漬液生菌數（表 1）：

於第 16 小時空白組、pH 4.0 組和 pH 5.0 組的生菌數分別為 $> 1.0 \times 10^5$ cfu/ml、 2.34×10^7 cfu/ml 及 5.44×10^7 cfu/ml，第 40 小時分別上升至 5.50×10^7 cfu/ml、 6.60×10^7 cfu/ml 及 $> 1.0 \times 10^9$ cfu/ml。pH 4.0 組的生菌數增加很少，且與空白組相近，顯示其浸漬液中之微生物受到相當的抑制，成長緩慢；但是 pH 5.0 組則不斷地上升。從上述結果可知，較低 pH 值（pH 4.0）的浸漬液對微生物成長有抑制效果，但 pH 值較高者（pH 5.0）則無抑制效果，其增殖的原因為利用檸檬酸作為營養源，且 pH 值較高時分子態檸檬酸比率較小，對微生物之抑制作用當然較弱。空白組係使用海水，並未添加檸檬酸，缺乏營養源，故生菌數變化不大。

(三) 鱈魚背肉 pH 值（圖 3）：

空白組、pH 4.0 組和 pH 5.0 組在 40 小時貯存期間呈先上升次平穩再上升之趨勢。pH 4.0 組在 26 小時前較其他兩組為高，但 pH 5.0 組之 pH 值在第 40 小時激增至 7.22，顯然其鮮度較另 2 組已有相當程度的降低，乃因微生物大量繁殖時將魚肉成分迅速分解產生鹼性產物所致。

表1 鱈魚在 $28 \pm 2^\circ\text{C}$ 檸檬酸鈉緩衝溶液中貯存 40 小時期間浸漬液和背肉生菌數 * 之變化

Table 1. Changes in aerobic plate count * of sodium citrate buffer solutions and dorsal meat of *C. hippurus* during storage at $28 \pm 2^\circ\text{C}$ for 40 hours

組別 Group	樣品 Sample	貯存期間(小時) Storage time (Hours)		
		16	26	40
酸鹼值 pH4.0	檸檬酸鈉緩衝溶液** SCBS **	2.34×10^7	4.26×10^7	6.60×10^7
	背肉 Dorsal meat	1.06×10^6	4.26×10^6	2.96×10^7
酸鹼值 pH5.0	檸檬酸鈉緩衝溶液** SCBS **	5.44×10^7	$> 10^8$	$> 10^9$
	背肉 Dorsal meat	2.95×10^3	3.12×10^5	1.32×10^9
空白 Blank	海水 Seawater	$> 10^6$	8.65×10^6	5.50×10^7
	背肉 Dorsal meat	4.90×10^4	2.44×10^7	3.35×10^8

* : 檸檬酸鈉緩衝溶液。

Sodium citrate buffer solution.

** : 檸檬酸鈉緩衝溶液和背肉生菌數之單位分別為菌落形成單位 / 毫升和菌落形成單位 / 公克。

The unit of aerobic plate count in SCBS and dorsal meat are cfu/ml and cfu/g respectively.

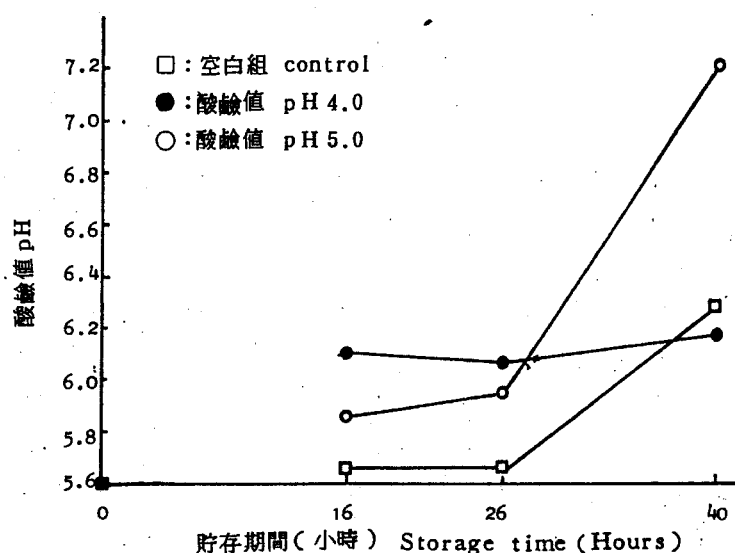


圖3 鱈魚在 $28 \pm 2^\circ\text{C}$ 檸檬酸鈉緩衝溶液中貯存 40 小時期間背肉酸鹼值之變化

Fig. 3 Changes in pH value of dorsal meat of *C. hippurus* during storage in sodium citrate buffer solutions at $28 \pm 2^\circ\text{C}$ for 40 hours.

(四) 鱈魚背肉生菌數 (表 1) :

空白組、pH 4.0 組和 pH 5.0 組的生菌數在第 16 小時分別為 4.90×10^4 cfu/g、 1.06×10^6 cfu/g 和 2.95×10^3 cfu/g，在第 40 小時則分別上升至 3.35×10^8 cfu/g、 2.96×10^7 cfu/g 和 1.32×10^9 cfu/g。這些結果顯示：鱈魚背肉的生菌數在 pH 5.0 組和空白組都有顯著的增加而以前者為甚，pH 4.0 組幾乎沒有增加，故 pH 4.0 的檸檬酸鈉浸漬液對魚肉中存在的微生物具有抑制成長之效果，pH 5.0 組非但不受抑制反而大量增加，顯然這些微生物很適合在此條件下生長。

(五) 鱈魚背肉 VBN 值 (圖 4) :

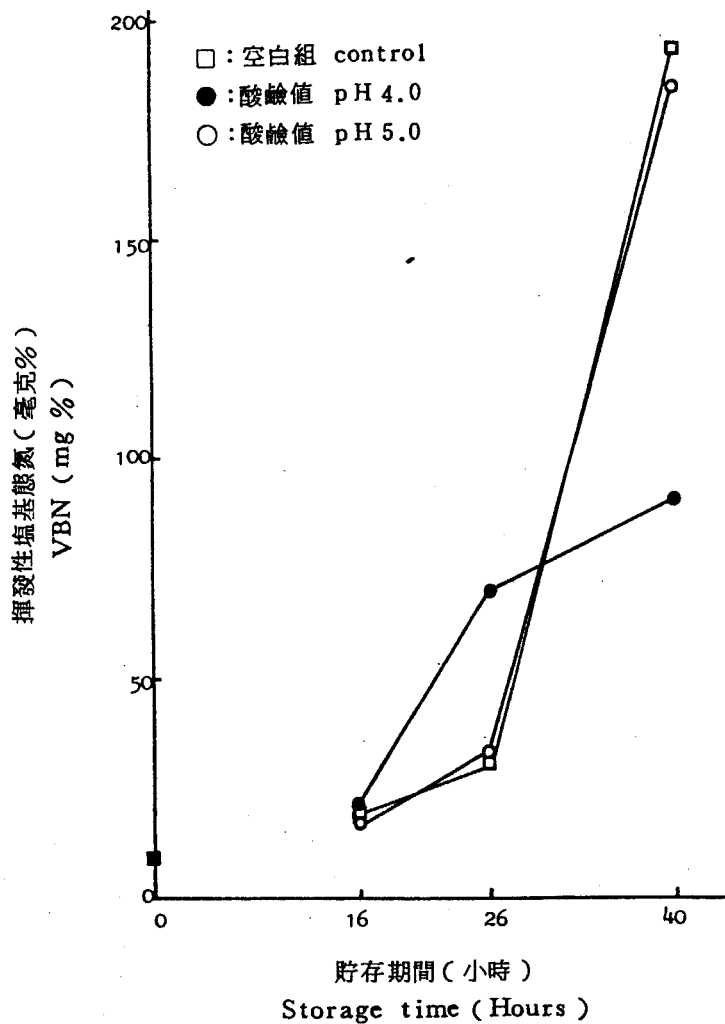


圖 4 鱈魚在 $28 \pm 2^\circ\text{C}$ 檸檬酸鈉緩衝溶液中貯存 40 小時期間背肉揮發性鹼基態氮之變化

Fig. 4 Changes in VBN value of dorsal meat of *C. hippurus* during storage at sodium citrate buffer solutions at $28 \pm 2^\circ\text{C}$ for 40 hours.

3組在最初的16小時 VBN 值幾乎沒有增加，26小時後 pH 4.0 組增加最多，可能是個體差異所致。40小時後，pH 5.0 組和空白組都顯著增加至 190 mg % 左右，pH 4.0 組亦達 90 mg % 左右，均遠超過一般認定的腐敗界限值（50 mg % 以上）⁽¹²⁾，故可判定 3 組在第 40 小時均已腐敗不堪食用，亦可判定其到達初期腐敗（30 ~ 40 mg %）⁽¹²⁾ 之條件為在 $28 \pm 2^\circ\text{C}$ 貯存 26 小時。

(六) 鱈魚背肉 K 值 (圖 5) :

孫和彭⁽¹⁷⁾ 分析漁獲時活的和死的鱈魚之 K 值，因魚體部位而有差異，以尾部最高（達 35.9 ~ 38.5 %），腹部最低，而背部的 K 值介於兩者之間，故測定鱈魚的 K 值可以用背肉的值代表全魚。

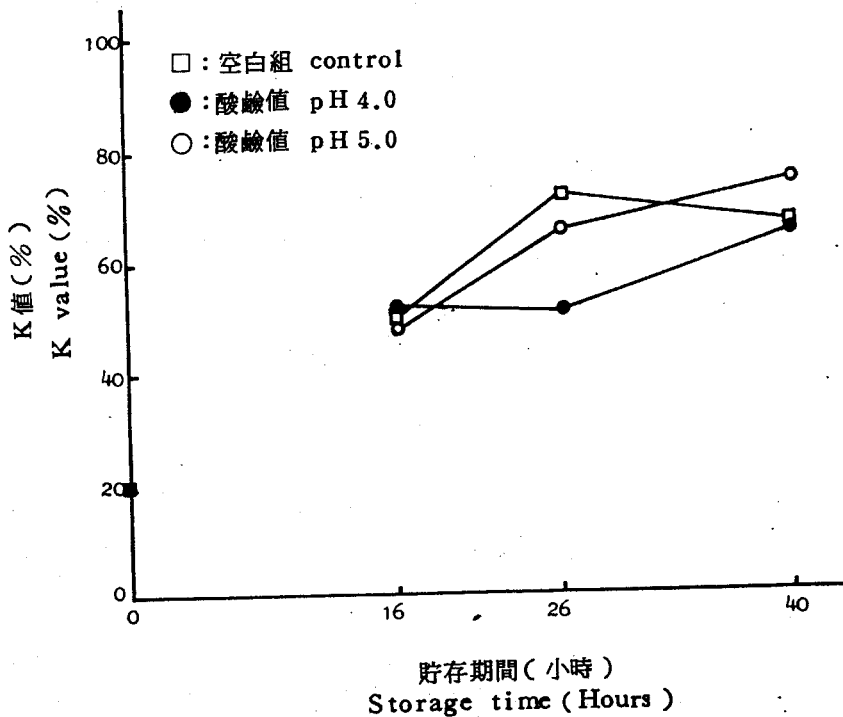


圖 5 鱈魚在 $28 \pm 2^\circ\text{C}$ 檸檬酸鈉緩衝溶液中貯存 40 小時期間背肉 K 值之變化
 Fig. 5 Changes in K value of dorsal meat of *C. hippurus* during storage in sodium citrate buffer solutions at $28 \pm 2^\circ\text{C}$ for 40 hours.

內山⁽¹⁸⁾ 分析市售魚類的 K 值發現：極新鮮魚（立即殺死者）在 5 % 以下，新鮮者（可供生魚片食用）為 20 %，初期腐敗者為 30 ~ 40 %，腐敗者為 50 ~ 60 % 以上。如依此標準來判斷，本實驗用的原料鱈魚之 K 值為 20.23 %，故仍新鮮；16 小時後，3 組都接近腐敗值（空白組、pH 4.0 組和 pH 5.0 組分別為 48.58 %、51.56 % 和 48.25 %），但從後述的官能檢查判定，此時除空白組外仍可算新鮮；26 小時後，3 組分別為 70.18 %、50.44 % 和 64.65 %，進入初期腐敗期；40 小時後，3 組都沒有顯著的增加（分別為 66.45 %、64.92 % 和 74.03 %），但都明顯的腐敗了。由上述結果可知，鱈魚的自家消化作用（autolysis）相當快，在 $28 \pm 2^\circ\text{C}$ 貯存 26 小時即已顯著的發生。

(七) 鱈魚背肉組織胺 (histamine, Hm) 含量 (圖 6) :

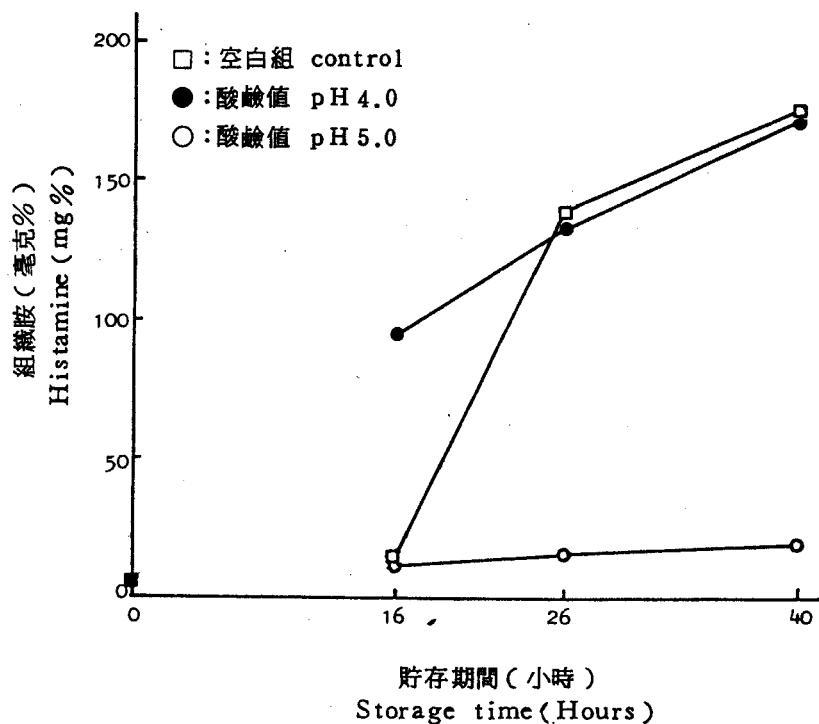


圖6 鱈魚在 $28 \pm 2^\circ\text{C}$ 檸檬酸鈉緩衝溶液中貯存 40 小時期間背肉組織胺含量之變化

Fig. 6 Changes in histamine content of dorsal meat of *C. hippurus* during storage in sodium citrate buffer solutions at $28 \pm 2^\circ\text{C}$ for 40 hours.

到目前為止，已有許多報告^{(18)~(21)}指出食用含有大量組織胺的食物容易發生過敏性食物中毒。由於此種中毒往往和鯖科魚類有關，故又稱為鯖科魚類中毒 (scombroid fish poisoning)^{(18)~(21)}。但是非鯖科的魚類，尤其是鱈魚^{(21) (22)}以及乳酪^{(23) (24)}都曾發生中毒的事件。鯖科魚類(如鯖、鯷、鮪、鰹、秋刀魚、鰹)以及鱈魚的肌肉比其他魚類含有較多的游離組胺酸 (free histidine)^{(25)~(27)}，由於細菌分泌的組胺酸脫羧酵素 (histidine decarboxylase) 的脫羧作用 (decarboxylation) 轉變成組織胺，蓄積於組織中^{(18) (28)}。發生鯖科魚類中毒時檢體中組織胺含量大多超過 $100 \text{ mg}\%$ ^{(18) (31)}。魚肉如果含有超過 $10 \text{ mg}\%$ 的組織胺時，即有異味而不被食用⁽³²⁾。美國的食品藥物管理局 (FDA) 認為正經製品如果含 $20 \text{ mg}\%$ 以上的組織胺時即為不良品，如果超過 $50 \text{ mg}\%$ 則將危害人體之健康⁽¹⁷⁾。Behling 和 Taylor⁽³³⁾ 指出美國 FDA 認為鯖魚含 $50 \text{ mg}\%$ 為發生組織胺中毒的濃度。

Sakaguchi 等^{(28) (30)} 分析白腹鯖 (*Scomber japonicus*) 及青甘鱈 (*Seriola quenqueradiata*) 的普通肉和血合肉中游離組胺酸的含量，分別為 $535.0 \text{ mg}\%$ 和 $58.5 \text{ mg}\%$ 、 $1,125.0 \text{ mg}\%$ 和 $27.0 \text{ mg}\%$ ，以血合肉較少，普通肉較多。孫和彭⁽¹⁷⁾ 分析鱈魚背肉中含有 $611.1 \text{ mg}\%$ 的游離組胺酸，彼等又調查上岸鱈魚的背、腹、尾肉中之組織胺含量，平均為 $16.6 \sim 22.8 \text{ mg}\%$ ，以尾肉含量較多。到目前為止，已有相當多的報告探討貯藏溫度對魚類組織胺形成之影響^{(3) (17) (18) (33)~(40)}，但結果差異很大，尤以低溫貯藏時為然。

從圖 6 可知，pH 5.0 組在 40 小時後組織胺含量仍遠低於 $50 \text{ mg}\%$ ，而空白組在經過 16 小時的遲滯期 (lag phase) 後急升至 26 小時的 $140 \text{ mg}\%$ 和 40 小時的 $165 \text{ mg}\%$ ，pH 4.0 組

則近似直綫地上升，沒有遲滯期，在 16 和 26 小時後分別達到 90 mg % 和 130 mg %。這些結果顯示鱈魚在高溫（ $28 \pm 2^\circ\text{C}$ ）貯存時，需一段時間（16 小時）的遲滯期，然後進入對數期產生大量的組織胺，孫和彭⁽⁷⁾亦有相同的發現；pH 4.0 組呈直綫增加，其原因很可能是浸漬液 pH 值低時，魚肉的自家消化加速產生大量的游離組胺酸，經某些細菌的脫羧作用轉變成組織胺，此外，低 pH 值亦會促使某些孢子形成菌復活而萌芽和繁殖⁽⁵⁾；pH 5.0 組沒有明顯的增加，其原因則有待探討，但是由於在 26 小時後，其生菌數已超過 1.0×10^8 cfu/g，故或許可以從其微生物相中優勢菌的種類以及其組胺酸脫羧酵素活性的大小來加以探討。

(V) 官能檢查 (表 2)：

如以 1、2、3 分別代表良好、普通及低劣的簡易評分法來判定其接受性時，所得結果列於表 2 中。在第 16 小時以空白組最差 (10)，pH 4.0 組和 pH 5.0 組較佳 (6 和 7)。但 26 小時後空白組和 pH 4.0 組魚體有軟化之現象，顯示此 2 組的自家消化很快。40 小時後 3 組都很低劣，魚體軟化，肚裂，有強烈的腐敗臭，其中 pH 4.0 組的眼球全部變白濁。從組織胺含量和官能檢查之結果可以得到一個結論，即鱈魚在貯存時如果呈現軟化狀態，其組織胺含量將超過 100 mg %。

表 2 鱈魚在 $28 \pm 2^\circ\text{C}$ 檸檬酸鈉緩衝溶液中貯存 40 小時期間之官能檢查 *

Table 2 Organoleptic test * of *C. hippurus* during storage in sodium citrate buffer solutions at $28 \pm 2^\circ\text{C}$ for 40 hours

組別 Group	項目 Item	貯存期間 (小時) Storage time (Hours)		
		16	26	40
酸鹼值 pH4.0	鰓 Gill	2	3	3
	眼 Eye	1	2	3
	色澤 Color	2	2	3
	質感 Texture	1	2	3
	腹 Abdomen	1	3	3
	全部 Total	7	12	15
酸鹼值 pH5.0	鰓 Gill	1	3	3
	眼 Eye	1	2	2
	色澤 Color	2	3	3
	質感 Texture	1	2	3
	腹 Abdomen	1	2	3
	全部 Total	6	12	14
空 白 Blank	鰓 Gill	2	2	3
	眼 Eye	2	2	3
	色澤 Color	2	2	3
	質感 Texture	2	2	3
	腹 Abdomen	2	2	3
	全部 Total	10	10	15

*：官能檢查評分係以 1、2、3 分別代表良好、普通、低劣。

The scores, 1, 2 and 3, in the organoleptic test represent good, fair and poor respectively.

二、鱈魚在 0°C 的檸檬酸鈉緩衝溶液和海水中貯存時鮮度之變化 (實驗 2)

(一) 浸漬液 pH 值 (圖 7):

在本實驗中, 低 pH 值 (pH 4.0 及 5.0) 的浸漬液在 20 天貯存期間有逐漸上升的傾向 (分別升至 5.17 和 6.12), 但是較魚肉 pH 值 (最初為 5.6) 高的兩組 (pH 6.0 和空白組 pH 7.11) 在最初 12 天則有降低的傾向, 直到第 20 天才回升至 6.41 和 6.81。在實驗 1 (圖 2) 於 28 ± 2°C 貯存 40 小時亦有相同的結果, 所不同的是在本實驗中其發生的速度較慢。由前述的結果得知, 鱈魚的自家消化作用很快, 魚肉易分解而失去其緩衝能力, 使得魚體內外因 pH 平衡作用而促使浸漬液 pH 值發生降低或上升的趨勢。此外, 浸漬液中原來存在的微生物如果利用其自家消化分解產物和檸檬酸為營養源, 亦可能是導致發生這些現象的原因。

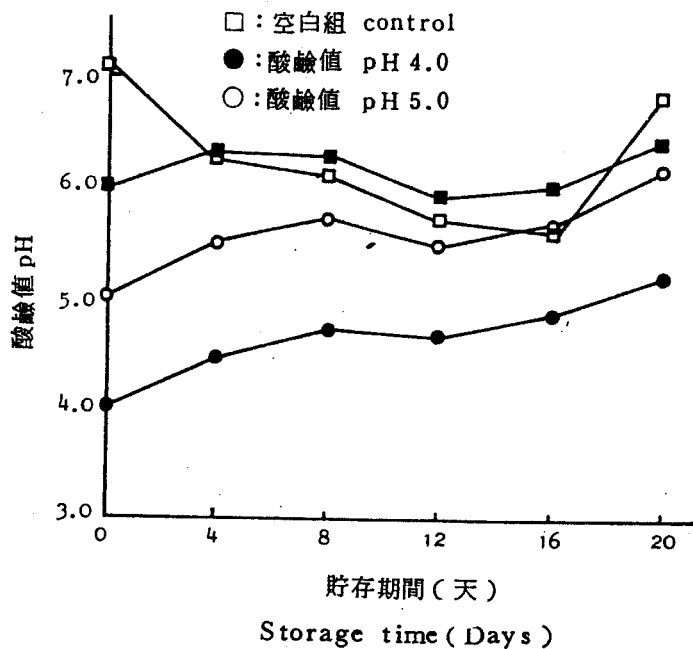


圖 7 鱈魚在 0°C 檸檬酸鈉緩衝溶液中貯存 20 天期間浸漬液酸鹼值之變化

Fig. 7 Changes in pH value of immersing solutions of *C. hippurus* during storage in sodium citrate buffer solutions at 0°C for 20 days.

(二) 浸漬液生菌數 (表 3):

4 組的生菌數在 20 天貯存期間都有上升的傾向, 以 pH 4.0 組增加最少 (增至 2.70×10^5 cfu/ml), 其他 3 組都增至 $10^8 \sim 10^9$ cfu/ml。可見在較高 pH 值的浸漬液中, 有許多低溫細菌可以大量繁殖, 而較低的 pH 4.0 組則有抑制之效果。

(三) 鱈魚背肉 pH 值 (圖 8):

從圖 8 可知, 4 組鱈魚背肉的 pH 值在第 4 天有下降的趨勢, 然後逐漸上升, 20 天後 pH 4.0 組反而下降, 但都未超過 6.0, 與實驗 1 之結果有很大的差異, 尤其是 pH 5.0 組在此時為 5.72, 較 pH 6.0 組或空白組為低。從兩次的實驗結果可知: 低溫可以減緩鱈魚背肉 pH 值之上升, 且最初浸漬液 pH 值較低者效果較好。

(四) 鱈魚背肉生菌數 (表 3):

表3 鱈魚在0°C檸檬酸鈉緩衝溶液中貯存20天期間浸漬液和背肉生菌數*之變化

Table 3 Changes in aerobic plate count* of sodium citrate buffer solutions and dorsal meat of *C. hippurus* during storage at 0°C for 20 days

組別 Group	樣品 Sample	貯存期間(天) Storage time (Days)					
		0	4	8	12	16	20
酸鹼值 pH4.0	1**	6.35×10^5	3.90×10^3	—	—	7.47×10^4	2.70×10^5
	2***	—	2.99×10^4	—	—	—	8.40×10^4
酸鹼值 pH5.0	1**	$>10^2$	8.65×10^2	—	2.12×10^6	3.32×10^6	2.54×10^9
	2***	—	8.69×10^3	—	—	—	3.50×10^3
酸鹼值 pH6.0	1**	4.30×10^6	8.70×10^2	4.40×10^4	1.35×10^6	1.43×10^5	1.10×10^8
	2***	—	3.36×10^4	—	—	—	3.25×10^3
空白 Blank	1**	4.65×10^3	3.94×10^4	3.04×10^4	2.44×10^5	3.64×10^6	2.99×10^9
	2***	—	2.05×10^5	—	—	—	4.05×10^4

*: 浸漬液和背肉中生菌數之單位分別為菌落形成單位/毫升和菌落形成單位/公克。
the unit of aerobic plate count in SCBS and dorsal meat are cfu/ml and cfu/g respectively.

** : 檸檬酸鈉緩衝溶液
sodium citrate buffer solution.

*** : 鱈魚背肉。
dorsal meat of dolphin.

**** : 海水
seawater.

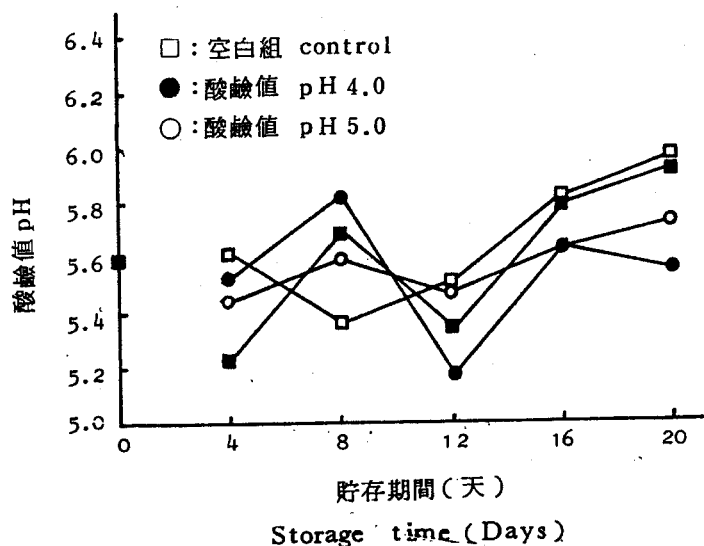


圖8 鱈魚在0°C檸檬酸鈉緩衝溶液中貯存20天背肉酸鹼值之變化

Fig. 8 Changes in pH value of dorsal meat of *C. hippurus* during storage in sodium citrate buffer solutions at 0°C for 20 days.

4 組的生菌數在貯存期間都在 $10^4 \sim 10^5$ cfu/g 以下，彼此並無明顯的差異，但比前述浸漬液中之生菌數低很多。在實驗 1 中（表 1），不論是魚肉或浸漬液，其生菌數高達 $10^7 \sim 10^9$ cfu/g 或 cfu/ml，故低溫的抑菌效果非常的顯著。

(五) 鱈魚背肉 VBN 值（圖 9）：

圖 9 顯示：貯存 16 天後鱈魚背肉的 VBN 值都低於 20 mg%，較初期腐敗值 30 ~ 40mg% 為低，故可認為此時 4 組仍然新鮮；但 20 天後，其值都超過 30mg%，達初期腐敗。與實驗 1 比較，到達初期腐敗的時間分別為 26 小時和 20 天，相差 18 倍之多，顯然低溫貯存有非常顯著的保鮮效果，故鱈魚在漁獲後必須貯存在低溫下，可用碎冰或水冰保持低溫，千萬不可放置甲板上，否則很容易導致鮮度之下降。

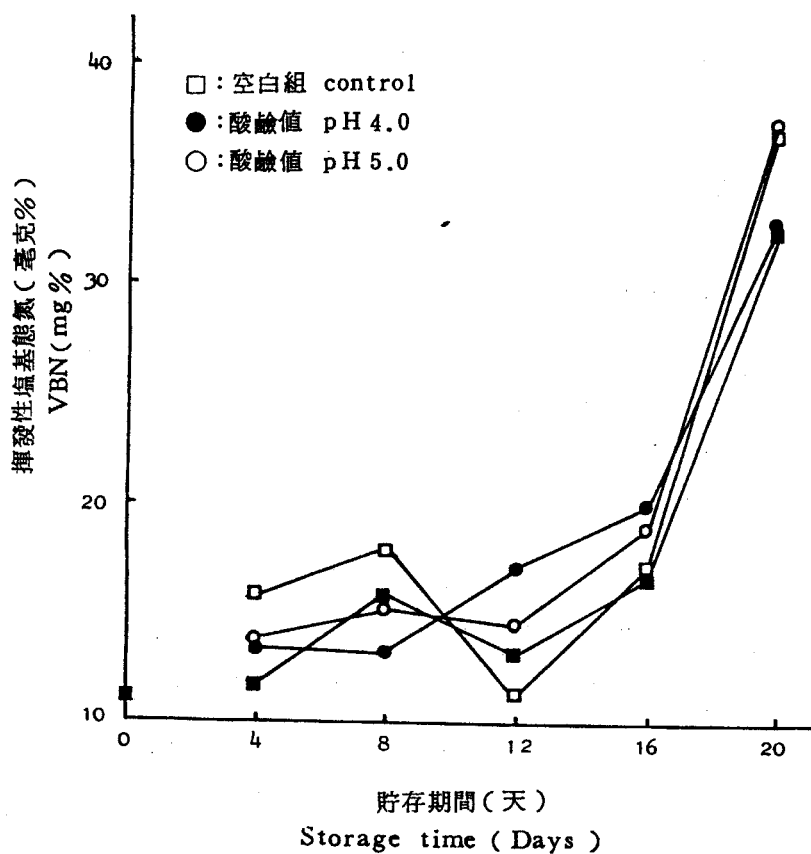


圖 9 鱈魚在 0°C 檸檬酸鈉緩衝溶液中貯存 20 天期間背肉揮發性鹼基態氮之變化

Fig. 9 Changes in VBN value of dorsal meat of *C. hippurus* during storage in sodium citrate buffer solutions at 0°C for 20 days.

(六) 鱈魚背肉 K 值（圖 10）：

一般而言，魚的鮮度隨貯存時間而下降，K 值則有上升的傾向⁰⁶。在本實驗中，4 組都有漸升的傾向，在實驗 1 中亦有相似的情形（圖 5）。從 K 值上升到初期腐敗的時間來看，實驗 1 和 2 分別為 26 小時和 20 天，相差 18 倍，由此更可證明低溫貯存之重要性及其保鮮之效果。

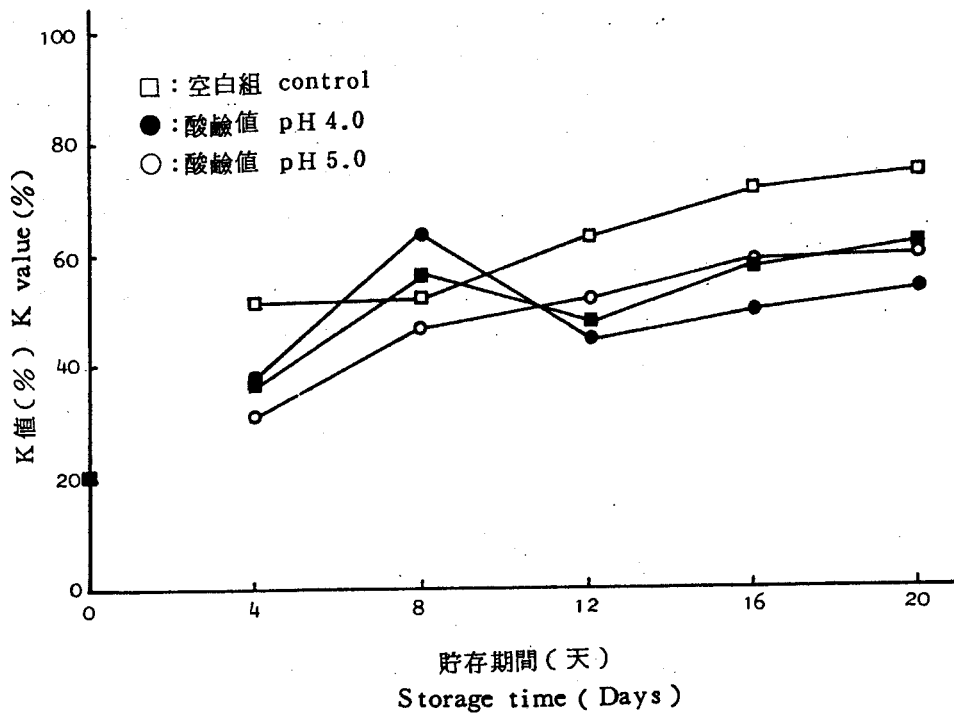


圖 10 鱈魚在 0°C 檸檬酸鈉緩衝溶液中貯存 20 天期間背肉 K 值之變化
 Fig. 10 Changes in K value of dorsal meat of *C. hippurus* during storage in sodium citrate buffer solutions at 0°C for 20 days

(七) 鱈魚背肉組織胺含量 (圖 11) :

關於低溫貯存對魚肉組織胺含量之影響，已有許多報告發表，例如：Edmunds 和 Eitenmiller⁶⁷、Gheorghie 等^{68 (40)}、Hardy 和 Smith⁽⁴¹⁾ 以及 Smith 等⁽⁴⁸⁾ 都認為 2~10°C 時組織胺產生量極微。但亦有相反的報告，例如：Dabrowski 等⁽⁴⁸⁾ 認為鱈魚 (herring) 在 0~2°C 能產生少量的組織胺，Sakabe⁽⁴⁵⁾ 指出最重要的組織胺產生菌 *Proteus morgani* 在鱈魚抽出液中於 10°C 時會產生大量的組織胺，Cattaneo 和 Cantoni⁶⁹ 指出鱈和鯖在 6°C 貯存 4 天後分別含有 118~274 mg% 和 88~278 mg% 組織胺；Baldrati 等⁶⁴ 指出鱈在 4°C 貯存 5 天後含有 24m% 組織胺；Park 等⁽⁴⁴⁾ 發現鱈在 10°C 貯存 4 天後有 130 mg% 組織胺產生，而鯷在 5 天後有 250 mg%。由於組織胺產生菌在鱈科魚類的影響範圍尚未明瞭⁶⁹，故上述結果之差異可能來自不同的研究中魚體上微生物種類和數量的不同，但上述研究者都一致認為 0°C 或以下的溫度可使組織胺形成量減少至可忽略之值。

Kimata 和 Kawai⁽⁴²⁾ 指出：鱈在 17°C 貯存時，組織胺生成量最多，其魚片在 75 小時後含 354 mg% 組織胺，但此時外觀仍可被接受；而 35°C 貯存時組織胺產生量極微。Ganowiak 等⁶⁸ 認為鱈和鯖在 18°C 貯存 24 小時很快便產生組織胺。Durr 等⁶⁸ 指出鱈和鯖在 15~20°C 貯存 14~16 天有 66~99 mg% 組織胺產生。Baldrati 等⁶⁴ 認為鱈在 18°C 貯存 3 天後產生 67 mg% 的組織胺，但在 30°C 時極微。Frank 等⁽³⁾ 認為 37.8°C 為正鯷 (skipjack tuna) 產生組織胺之最適溫度，但有許多研究者認為魚類產生組織胺之最適溫度為 20~25°C^{68 (37 (41) 43 (44) 45)}，而 Sakabe⁽⁴⁵⁾ 却認為鱈抽出液在 10~37°C 貯存時組織胺含量差異極微。孫和彭⁽¹⁷⁾ 指出：漁獲時活的鱈魚和漁獲前已死者組織胺含量分別為 16 mg% 和 23 mg%，冰藏 20 小時後分別增至

20 mg %和 40 mg %；漁獲後貯藏條件不同時，其組織胺含量有很明顯的差異，例如 0 ~ 10°C 貯存 6 天無顯著增加，15°C 貯存 24 小時則有明顯的增加，20°C 貯存 20 小時達 100 mg %，30°C 貯存 12 小時無顯著增加，凍結 15 天後完全沒有增加，顯然 30°C 和 10°C 為其組織胺產生的上和下臨界溫度，最適溫度為 15 ~ 20°C，故認為低溫貯存為防止鱈魚組織胺產生之極有效的方法。Lerke⁴⁹ 指出魚在 -8°C 貯存後移到 29°C 貯存時，組織胺很慢才產生，故推測凍結會使組織胺產生菌受到傷害，影響其組織胺產生能力。張⁴⁰ 發現白腹鱈 (*Scomber japonicus*) 的微生物相中組織胺產生菌的佔有百分率以 -20°C 凍藏時最多，其次為 5°C，再次為 25°C 時，而新鮮的原料魚最少。上述結果顯示低溫可以降低組織胺的產生量，但對組織胺產生菌之抑制效果並不很有效，因為組織胺產生菌在低溫貯存時似乎比其他細菌更容易殘存。

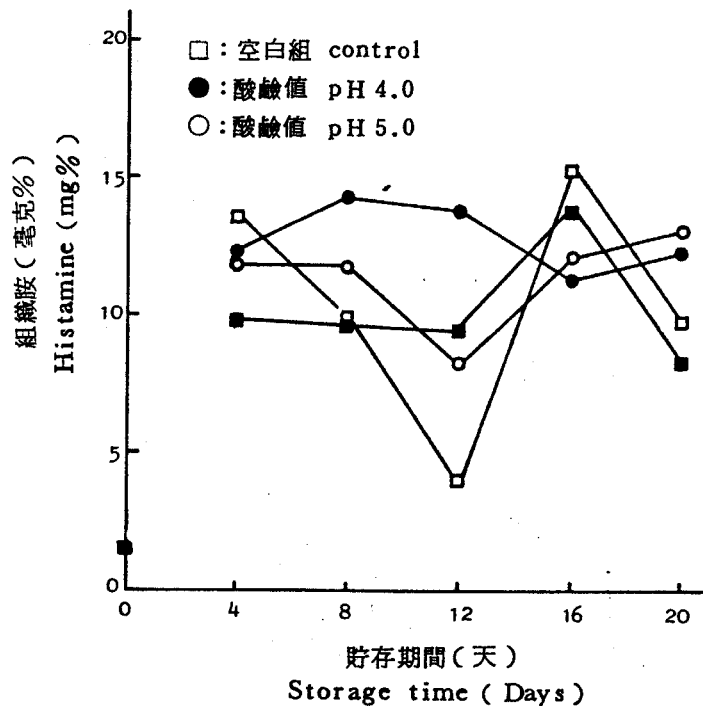


圖 11 鱈魚在 0°C 檸檬酸鈉緩衝溶液中貯存 20 天期間背肉組織胺含量之變化。

Fig. 11 Changes in histamine content of dorsal meat of *C. hippurus* during storage in sodium citrate buffer solutions at 0°C for 20 days.

本實驗中發現：在 0°C 貯存 20 天期間，4 組鱈魚背肉的組織胺含量都在 15 mg % 以下。貯存 4 天後達最大值，其後並無顯著的增減（第 12 天的空白組之值很低，可能是採樣或測定誤差所致），4 組間組織胺含量亦無明顯的差異。與實驗 1 比較可知：低溫貯存對於組織胺產生的抑制效果極為顯著，而不同 pH 值的檸檬酸鈉緩衝溶液的效果較不明顯。

(六) 官能檢查 (表 4)：

從表 4 官能檢查的結果可知，4 組中最好的是 pH 5.0 組，其他 3 組都沒有顯著的差異。在 20 天後，4 組都沒有發生軟化的現象。由前述組織胺含量均低於 15 mg % 的結果，更可支持實

驗 1 中所得的一個結論，即鱈魚若發生軟化現象時，組織胺含量將超過 100 mg %，可作為判斷鱈魚是否產生導致組織胺中毒限量的一個簡易的官能檢查方法。

表 4 鱈魚在 0°C 檸檬酸鈉緩衝溶液中貯存 20 天期間之官能檢查 *

Table 4 Organoleptic test* of *C. hippurus* during storage in sodium citrate buffer solutions at 0°C for 20 days

組別 Group	項目 Item	貯存期間(天) Storage time (Days)					
		0	4	8	12	16	20
酸鹼值 pH4.0	鰓 Gill	1	2	2	2	2	2
	眼 Eye	1	2	2	2	2	2
	色澤 Color	1	1	2	2	3	3
	質感 Texture	1	1	1	1	1	1
	腹 Abdomen	1	1	1	1	1	1
	全部 Total	5	7	8	8	9	9
酸鹼值 pH5.0	鰓 Gill	1	1	1	1	1	2
	眼 Eye	1	2	2	2	2	2
	色澤 Color	1	2	2	2	2	2
	質感 Texture	1	1	1	1	1	1
	腹 Abdomen	1	1	1	1	1	1
	全部 Total	5	7	7	7	7	8
酸鹼值 pH6.0	鰓 Gill	1	2	2	2	2	2
	眼 Eye	1	2	2	2	2	2
	色澤 Color	1	1	2	3	3	3
	質感 Texture	1	1	1	1	1	1
	腹 Abdomen	1	1	1	1	1	1
	全部 Total	5	7	8	9	9	9
空 白 Blank	鰓 Gill	1	2	2	2	2	2
	眼 Eye	1	2	2	2	2	2
	色澤 Color	1	1	1	2	2	3
	質感 Texture	1	1	1	1	1	1
	腹 Abdomen	1	1	1	1	1	1
	全部 Total	5	7	7	8	8	9

*: 官能檢查評分係以 1、2、3 分別代表良好、普通、低劣。

the scores, 1, 2 and 3, in the organoleptic test represent good, fair and poor respectively.

摘 要

鱈魚雖然不屬於鯖科魚類，却極易產生大量的組織胺，帶來安全和衛生的問題。爲了改進漁獲後的處理方式，避免上述問題之發生，乃配製不同 pH 值的檸檬酸鈉緩衝溶液，在不同的溫度下貯存，以瞭解浸漬液 pH 值、貯存溫度和貯存時間對鱈魚鮮度——尤其是生菌數和組織胺產生量——之影響。以 pH、生菌數、VBN 值、K 值、組織胺含量及官能檢查作爲鮮度之指標。所得結果如下：浸漬液 pH 值較魚肉 pH 值低者，在貯存期間，其 pH 值都有上升的傾向，反之則有降低的傾向，原因可能是浸漬液和魚肉間 pH 值的平衡作用所致；低溫貯存可以有效減緩鱈魚背肉 pH 值之上升，最初 pH 值較低的浸漬液之減緩效果亦佳；從 VBN 值、K 值和官能檢查判斷，達到初期腐敗之時間， $28 \pm 2^\circ\text{C}$ 貯存者比 0°C 者快 18 倍；抑菌效果以低 pH 值的浸漬液較高 pH 值者有效，而低溫（ 0°C ）貯存更有效；抑制組織胺產生的效果，低溫（ 0°C ）極爲顯著，但低 pH 值的浸漬液的效果較不明顯；魚體外觀上如有明顯的軟化時，魚肉組織胺含量將超過 100 mg %。從上述結果，建議鱈魚在漁獲後應儘快以碎冰、水冰或凍結貯存，亦可使用低 pH 值的檸檬酸鈉緩衝溶液製成的冰以碎冰或水冰方式貯存，可增進其保鮮之效果。在魚市場、運輸途中以及加工廠中，應特別注意保持低溫。魚體如已發生明顯的軟化，應避免加工或食用。

謝 辭

本報告爲執行行政院農業委員會 74 農建—4.1—產食—158（14）鱈魚酸冰保鮮試驗之部分結果，承蒙該會之經費補助，本所前加工系主任孫朝棟博士和賴永順先生之指導，暨本所高雄分所同仁之協助，謹致謝忱。

參考文獻

1. 黃朝盛（1982）。台灣東部附近海域漁場漁況分析。台灣省水產試驗所研究報告，34，35—38。
2. 台灣省政府農林廳漁業局（1984）。中華民國七十二年中華民國台灣地區漁業年報，33。
3. Frank, H., Yoshinaga, D. H., and Nip, W. K. (1981) Histamine formation and honeycombing during decomposition of skipjack tuna at elevated temperature. *Mar. Fish. Rev.*, 43, 9—14.
4. 袁昌賢（1981）。水產品的組織胺毒素。漁友月刊，4（12），20—23。
5. Blocher, J. C. and Busta, F. F. (1983). Bacterial spore resistance to acid. *Food Technol.*, 37（11），87—99。
6. Jay, J. M. (1978). In "Modern Food Microbiology" 2nd ed., D. Van Nostrand CO., New York.
7. Yamamoto, Y., Higashi, K., and Yoshi, H. (1984). Inhibitory activity of organic acids on food spoilage bacteria. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, 31(8), 525—530.
8. 林高塚（1985）。應用噴酸處理延長屠體保存期限。現代肉品半年刊，4，12—13。
9. 張士軒、劉世芬（1986）。檸檬酸鈉緩衝溶液對吳郭魚及硬尾鱈的保鮮效果。台灣省水產試驗所試驗報告，41。
10. 山本 允、曾根原正典（1953）。pH 價による魚介類の鮮度測定。日水誌，19，761。
11. FDA（1978）。"Bacteriological Analytical Manual," 5th ed., Food and Drug Administration, Bureau of Foods Division of Microbiology.
12. 蘇和傑（1974）。"水產化學實驗法"，一文出版社。82—86。

13. 小林 宏、内山 均 (1970). 魚類鮮度の簡易測定法。東水研報, 62, 21.
14. 張士軒 (1983). 大型圍網漁獲物白腹鯖微生物相在貯藏期間之變化。台灣省水產試驗所試驗報告專輯。
15. 河端俊治 (1974). ヒスタミンのイオン交換クロマトグラフィー。"水産生物化學。食品學實驗書", 恒星社厚生閣出版, 300 - 305.
16. 内山 均 (1983). 水産化學の基礎と應用研究——魚類の生鮮度判定と新貯藏法の開發研究をめぐつて。New Food Industry, 25 (1), 49 - 55.
17. 孫朝棟、彭昌洋 (1985). 冷凍鱈魚品質改進試驗。七十三年度中央加速農村建設補助計畫, 未發表。
18. Arnold, S. H. and Brown, W. D. (1978). Histamins (?) toxicity from fish products. *Adv. Food Res.*, 24, 113.
19. Lerke, P. A. Werner, S. B., Taylor, S. L., and Guthertz, L. S. (1978). Scombroid poisoning—report of an outbreak. *West. J. Med.*, 129, 381.
20. Merson, M. H., Baine, W. B., Gangarosa, E. J., and Swanson, R. C. (1974). Scombroid fish poisoning. Outbreak traced to commercially canned tuna fish. *J. Amer. Med. Assn.*, 228, 1268.
21. Anonymous, 1980. Scombroid fish poisoning—Illinois, Michigan. *CDC Morbidity and Mortality Wkly. Repts.*, 29, 167.
22. Kim, R. 1979. Flushing syndrome due to mahimahi (scombroid fish) poisoning. *Arch. Dermatol.*, 115, 963.
23. Doeglas, H. M. G., Huisman, J., and Nater, J. P. (1967). Histamine intoxication after cheese. *Lancet* 2, 1361.
24. Taylor, S. L., Keefe, T. J., Windham, E. S., and Howell, J. F. (1982). Outbreak of histamine poisoning associated with consumption of Swiss cheese. *J. Food Prot.*, 45 (5), 455 - 457.
25. 須山三千三、吉沢由紀男 (1973). 回游性魚類の筋肉の遊離アミノ酸組成。日水誌, 39, 1339.
26. Hibiki, S. and Simidu, W. (1959). Studies on putrefaction of aquatic products - 27. Inhibition of histamine formation in spoiling of cooked fish and histidine content in various fishes. *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, 24, 916.
27. Lukton, A. and Olcott, H. S. (1958). Content of free imidazole compounds in the muscle tissue of aquatic animals. *Food Res.*, 23, 611.
28. Kimata, M., Kawai, A., and Akamatsu, M. (1958). Classification and identification of the bacteria having an activity which can produce a large amount of histamine. *Mem. Res. Inst. Food Sci., Kyoto Univ.*, 14, 33.
29. Sakaguchi, M., Murata, M., and Kawai, A. (1982). Changes in free amino acid and creatine contents in yellowtail (*Seriola quenqueradiata*) muscle during ice storage. *J. Food Sci.*, 47, 1662 - 1666.
30. Sakaguchi, M., Murata, M., and Kawai, A. (1984). Changes in free amino acid contents in juvenile mackerel (*Scomber japonicus*) muscle during ice storage. *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, 50 (2), 323 - 329.
31. 清水 亘、日引重幸 (1955). 水産物の腐敗に関する研究—XXIII. ヒスタミンの中毒限界濃度

- について。日水誌，21，365.
32. Frank, H. A., Yoshinaga, D. H., and Wu, J. P. (1983). Nomograph for estimating histamine formation in skipjack tuna at elevated temperatures. *Mar. Fish. Rev.*, 45 (4-6), 40-44.
 33. Behling, A. R. and Taylor, S. L. (1982). Bacterial histamine production as a function of temperature and time of incubation. *J. Food Sci.*, 47, 1311-1314, 1317.
 34. Baldrati, G., Fornari, M. B., Spotti, E., and Incerti, I. (1980). Effect of temperature on histamine formation in fish rich in free histidine. *Ind. Conserve*, 55, 114.
 35. Cattaneo, P. and Cantoni, C. (1978). Identification and rapid determination of histamine in fish samples. *Ind. Aliment.*, 17, 303.
 36. Durr, F., Kossurok, B., and Schober, B. (1980). Occurrence of biogenic amines in raw fish and fried fish products. *Lebensmittelind*, 27, 253.
 37. Edmunds, W. J. and Eitenmiller, R.R. (1975). Effect of storage time and temperature on histamine content and histidine decarboxylase activity of aquatic species. *J. Food Sci.*, 40, 516.
 38. Ganowiak, Z., Gajewska, R., and Lebiezinska, A. (1979). Histamine formation in the meat of fish contaminated with *Proteus morgani*. *Rocz. Panstw. Zakl. Hig.*, 30, 343.
 39. Gheorghe, V., Manea, M., Bad-Oprisescu, D., and Jantea, F. (1970). Preservability and sanitary control of frozen ocean mackerel. *Igiena*, 19, 601.
 40. Gheorghe, V., Manea, M., Jantea, F., and Bad-Oprisescu, D. (1970). Preservation of frozen Atlantic cod and horse mackerel. 2. Changes in physicochemical and bacteriological indices of spoilage. *Ind. Aliment.*, 21, 301.
 41. Hardy, R. and Smith, J. G. M. (1976). The storage of mackerel (*Scomber scombrus*). Development of histamine and rancidity. *J. Sci. Food Agric.*, 27, 595.
 42. Kimata, M. and Kawai, A. (1953). The freshness of fish and the amount of histamine presented in the meat - Mem. Res. Inst. Food Sci., Kyoto Univ., 5, 25.
 43. Langeland, G. (1978). Food-borne poisoning with histamine or histamine-like substances. *Norsk. Veterin.*, 90, 11.
 44. Park, Y. H., Kim, D. S., Kim, S. S., and Kim, S. B. (1980). Changes in histamine content in the muscle of dark-fleshed fishes during storage and processing. I. Changes in histamine content in the muscle of common mackerel, gizzard-shad, and small sardine. *Bull. Korean Fish. Soc.*, 13, 15.
 45. Sakabe, Y. (1973). Studies on allergylike food poisoning. 2. Studies on the relation between storage temperature and histamine production. *J. Nara Med. Assn.*, 24, 257.
 46. Smith, J. G. M., Haray, R., and Young, K. W. (1980). A seasonal study of the storage characteristics of mackerel stored at chill and ambient temperatures. In "Adv. Fish Sci. Technol.," Ed. J. J. Connell, Fishing News Book Ltd., Farnham, U.K.
 47. 門田 元 (1966). "食品保藏" (櫻井芳人、満田久輝、柴崎一雄等著), 朝倉書店出版。139.

48. Dabrowshi, T. , Kolakawshi, E.. and Markiewicz, K. (1968). Histamine as an indicator of freshness of fish. 1. Change of imidazole compounds in flesh of baltic herring stored at 0 – 2°C , *Nahrung*, **12** , 631.
49. Lerke, P. A. (1980). Studies on spoilage. NFPA Research Laboratories 1980 Annual Report.