

鎖管冷藏及凍結中品質變化之研究

陳再發·薛月娥·紀美蓮

Quality Changes in Squid *Loligo chinensis* during Cold and Frozen Storage

Tsai-Fa Chen, Yueh-Er Shiue and Mai-Lian Jih

The pathway of ATP related compounds of squids after deater death was different from that of fishes. There was a large amount of IMP accumulated in the muscle of fishes, however AMP was more abundant in the squids.

Both AMP and IMP were found in the cuttlefish, but there was very little IMP found in *Loligo chinensis* and *Todarodes pacificus*, and the IMP changed very little during storage period. So we assume that both pathways (ATP → ADP → AMP → $\begin{matrix} \text{IMP} \\ \text{ADR} \end{matrix}$ → HxR → Hx) might be happened in squids depending upon AMP —deaminase activity.

The results of quality changes in squid (*Loligo chinensis*) during cold and frozen storage were as following:

1. The pH, VBN and K values in the muscle of squid increased during cold storage, any one could be a good freshness index, and among them K value was the most useful.
2. The storage life of whole squid at 0°C and -3°C were 7 and 10 days respectively, and that of squid without viscousa were 10 and 24 days respectively, The prolong preservative effect was due to the deviscosa treatment.
3. The pH, K value, drip and sensory evaluation in squid didn't change significantly during frozen storage for 4 months, so frozen storage was a good method for long time preservation, but attention must be paid to the oxidation of pigment.

前 言

鎖管俗名小卷，屬於軟體動物門，頭足綱之管魷目，是台灣地區夏秋季重要漁獲物之一，盛產於台北縣、新竹縣及澎湖縣等。澎湖地區之管魷類種類很多，其中以台灣鎖管及尖仔鎖管最多⁽¹⁾⁽²⁾。中大型鎖管（外套膜 10 公分以上）者一般供生鮮食用或曬乾製成小卷干，小型鎖管則加工製成鹹小管或淡鹽小管⁽³⁾。

鎖管不但肉質鮮美，且俱有獨特之風味，在組織上比魷魚或花枝柔細，肉質也比魷魚白，因此成為海鮮席上之佳肴，雖然價格昂貴，仍深受大家喜愛。不過鎖管鮮度下降迅速，若不注意保鮮作業，

易造成鮮度不佳或腐敗。則相當可惜。本文研究鎖管冷藏中鮮度變化情形，0℃及-3℃冷藏中鮮度變化之比較，去內臟處理之保藏效果，並研究凍結貯藏中鮮度、滴液、色澤及味道上之變化，以供鎖管鮮度保持之參考。

材料與方法

材料：

台灣鎖管 (*Loligo Chinensis*)，尖仔鎖管 (*Dorytenthis Sibogae*) 棒受網漁獲之新鮮原料，購自馬公魚市場。烏賊 (*Sepia esculenta*) 為活物，購自馬公海鮮店以海水蓄養帶回實驗室。

方法：

一、冷藏試驗：將生鮮鎖管水洗乾淨後分為兩部份，1種不經處理之整隻鎖管放入薄塑膠袋中包好。另1種則在外套膜腹部剪開小部份，取出內臟，洗淨、滴水後同樣以塑膠袋包好。將兩種處理之鎖管分別放入0℃及-3℃冰箱 (Sanyo incubator MIR 251, temperature precision $\pm 0.5^\circ\text{C}$) 中冷藏，每隔數日取出分析 pH、VBN 及 ATP 關連化合物。

二、凍結試驗：將生鮮鎖管排於容器中，入冷凍庫中送風凍結 1 日後，脫盤放入塑膠袋中，置於 -20℃ 冷凍櫃 (Caravell freezer)，每隔 1 個月取出，測定 pH、ATP 關連化合物、滴液量、色澤及味道等品質變化。

三、鮮度及品質之測定：

(一) pH 及 VBN 之測定⁽³⁾：pH 值之測定依常法測定之，VBN 依 Conway 氏微量擴散法測定。

(二) ATP 及其衍生物之分析⁽⁴⁾⁽⁵⁾：ATP 及其衍生物之抽出：依內山氏之方法，即取細碎試料 2 g，加 5% PCA 48 ml，均質後以 No. 5A 濾紙過濾之，濾液以 10 N KOH 及 1 N KOH 調整 pH 至 6.4，沈澱過氯酸鉀，在 3000 rpm 離心機中離心 10 分鐘，取上澄液或 5 倍稀釋液作為供試液，注射前供試液以 0.45 mm membrane filter 過濾之。

ATP 及其衍生物之分析：以 high performance liquid chromatography (HPLC) 之逆相層析管分析，儀器裝置為 shimadzu LC-6A system, column: Bio-Rad 10 ODS 及 Chemcosorb 7-ODS-H, 長度皆為 4.6 × 250 mm, mobile phase: 0.05M KH_2PO_4 - K_2HPO_4 (1:1, pH 6.8), flow rate: 1.5 ml/min, detector: UV 254 nm。ATP、ADP、AMP、IMP、HxR 及 Hx 標準物皆為 Sigma 公司產品。

k 值之計算：由積分儀 (CR-3A) 所計算出之面積除以標準液之面積，換算出各液濃度，再依 k 值計算式求出 k 值以百分比表示。

(三) 體表色澤之測定：將鎖管外套膜切成寬 5 公分之長條狀，以色差儀 (Nippon Denshoku Kogyo Ltd NDK 58) 測定外皮色澤，以 L、a、b 值表示。

(四) 滴液 (drip) 量之測定⁽⁶⁾：將凍結鎖管，輪切成 5 公分寬圓筒，除去內臟，放在 5℃ 冰箱中一夜，以減輕之重量除以解凍前重量即為自由滴出液量 (free drip) 以百分比表示。將解凍後之鎖管於 100℃ 下蒸煮 10 分鐘所減輕之重量除以解凍前重量即為蒸煮滴液量 (cooking drip) 同樣以百分比表示。

(五) 感官測定：由分所人員就組織彈性及味道上進行品評。

結果與討論

一、魚類與管魷類 ATP 關連化合物分析圖形之比較：

ATP 及其衍生物之分析方法很多，以 HPLC 逆相分離管分析時，採用單一幫浦，移動相為磷酸鹽類，可簡易又迅速的把 ATP、ADP、AMP、IMP、HxR 及 Hx 6 個成份分離，前報⁽⁷⁾以 Biosil

ODS-10 及 Chemcosorb 7 - ODS-H 分離管長度皆為 4.6×250 mm，均可滿意的分離 ATP 及其衍生物，10 ODS 分析時 ATP 及 ADP 未能完全分開，7 ODS 分析時 AMP 及 Hx 有些微重疊，前者分析時間在 18 分鐘左右，後者在 25 分鐘左右。逆相分離管一般不須再生操作，可連續分析數個樣品，所以比離子交換管節省時間，惟使用一段時間後須注意分離管之洗滌，以提高分離效率。

魚介類死後 ATP 迅速分解，其分解途徑，因 ATP 關連化合物分解酵素之有無及活性強弱而定⁽⁸⁾。對魚類來說 ATP 之分解途徑為 $ATP \rightarrow ADP \rightarrow AMP \rightarrow IMP \rightarrow HxR \rightarrow Hx$ 。魚類 AMP-deaminase 活性很強，因此造成 IMP 大量蓄積。圖 1 為黑鯛即殺及死後冰藏中 ATP 及其衍生物變化情形。即殺死含有大量 ATP，冰藏 2 日後 IMP 大量生成，隨後 IMP 漸減，HxR 及 Hx 大量產生。

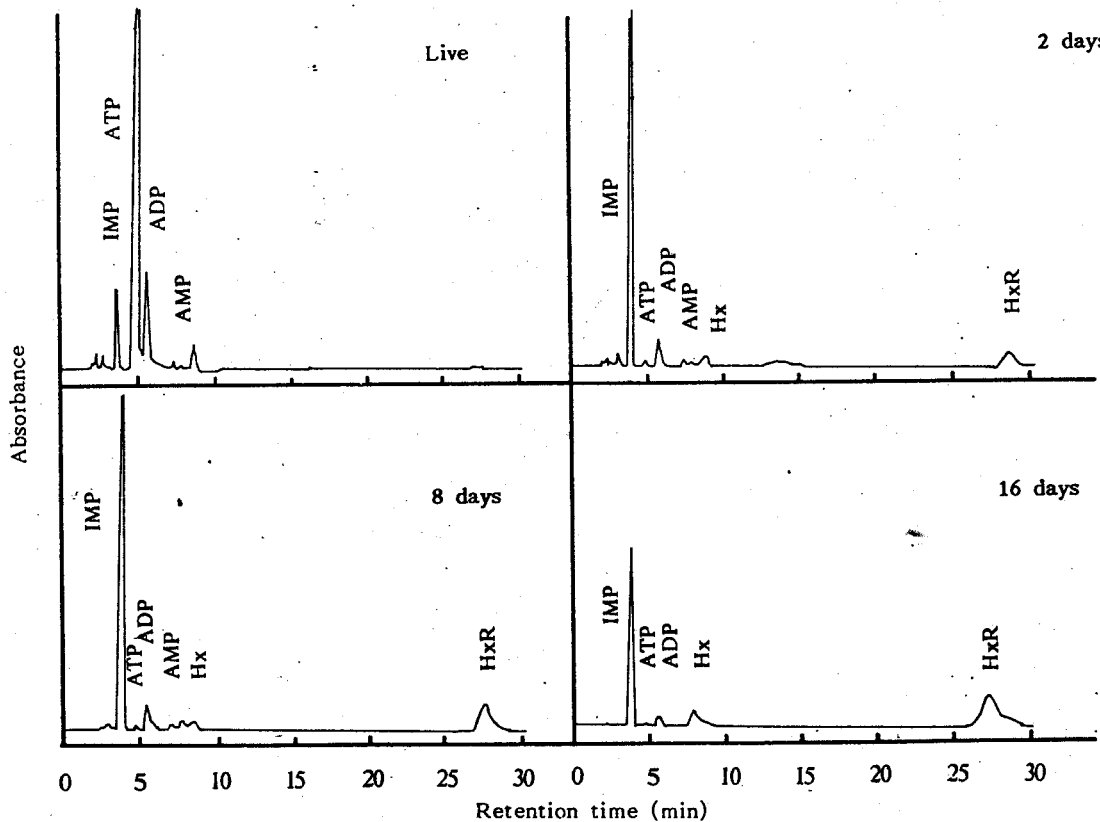


圖 1 活黑鯛即殺時及 0°C 冷藏中 ATP 關連化合物變化情形

Fig. 1 Changes of ATP and its breakdowns found in black sea bream, *Acanthopagrus schlegeli*, killed alive and kept at 0°C for 2, 8 and 16 days.

管魷類死後 ATP 之分解途徑與魚類不同，由於缺乏 AMP-deaminase 或該酵素活性不強，造成 AMP 大量蓄積。生鮮鎖管冰藏中 ATP 關連化合物變化情形如圖 2。整個冷藏過程中僅有少量之 IMP，且沒有什麼變化。剛開始時 AMP 含量最多，冷藏中 AMP 漸減而 Hx 大量增加。

同為管魷目之烏賊，即殺及死後冷藏中 ATP 變化情形如圖 3，烏賊死後 ATP 迅速分解，產生多量之 IMP 及 AMP，冷藏中 IMP 及 AMP 漸減，Hx 大增。中村⁽⁹⁾於日本魷貯藏中鮮度變化報告中指出，剛捕撈魷魚 ATP 關連物以 AMP 含量最多高達 85%，而 IMP 及 HxR 含量分別為 5.7% 及 6.5%，Hx 僅有 1.9%，同時幾乎檢測不出 ADR，貯藏中 AMP 大量減少，Hx 急速增加，HxR 僅略微增加，IMP 幾乎沒有什麼變化。結果與本文鎖管相似。

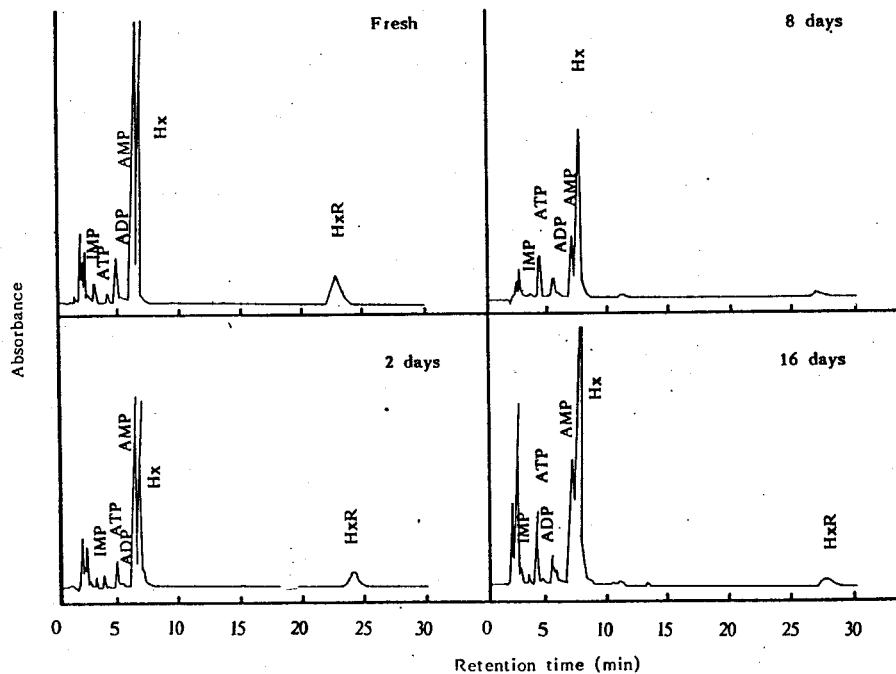


圖 2 新鮮鎖管 0°C 冷藏中 ATP 關連化合物變化情形
 Fig. 2 Changes of ATP and its breakdowns found in squid, *Loligo chinensis*, caught fresh and kept at 0°C for 2, 8 and 16 days.

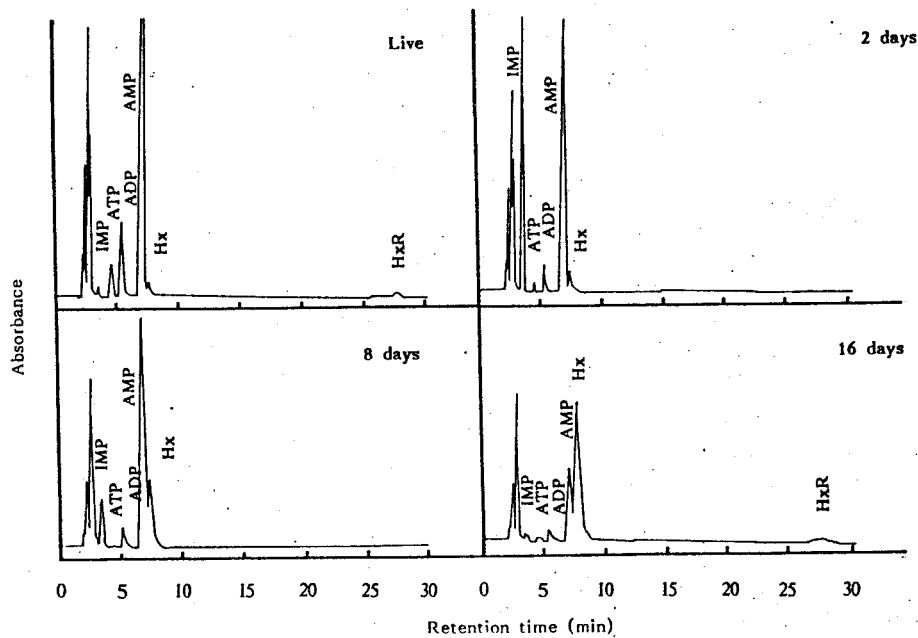


圖 3 活烏賊即殺時及 0°C 冷藏中 ATP 關連化合物變化情形
 Fig. 3 Changes of ATP and its breakdowns found in cuttlefish, *Sepia esculenta*, killed alive and kept at 0°C for 2, 8 and 16 days.

由以上鎖管、烏賊及日本魷 3 種軟體動物 ATP 死後變化可推測其代謝途徑為 $ATP \rightarrow ADP \rightarrow AMP \rightarrow [\begin{smallmatrix} IMP \\ ADR \end{smallmatrix}] \rightarrow HxR \rightarrow Hx$ ，其 AMP-deaminase 活性較魚類弱，所以造成 AMP 大量蓄積，烏賊中 IMP 較多，鎖管及日本魷較少，可能與漁獲狀況及死後放置溫度有關，至於是否經 ADR 途徑尚待進一步證實。

二鎖管冷藏中鮮度變化情形：

鎖管在 $0^{\circ}C$ 冷藏中，其 pH 值，VBN 及 K 值均隨著冷藏時間而上升如圖 4，pH 值生鮮漁獲時 pH 值在 6.3 左右，隨後緩慢上升，並無中間下降之現象，與蝦類冰藏中 pH 值變化情形相似⁽¹⁰⁾，魚類冰藏中 pH 值則有升升降降履歷現象。因此鎖管 pH 值變化也可以作為鮮度指標，冷藏時 pH 值超過 6.8 時已達初期腐敗。鎖管冷藏中 VBN 隨著上升，VBN 超過 30 mg % 時達初期腐敗，此與魚類之 VBN 變化相似。k 值上升速度為三者中最快者，為鮮度之良好指標，初期腐敗時 k 值約為 65 %，比魚類微高，內山⁽¹¹⁾在魚類鮮度簡易測定法中稱 k 值可以作為魷魚鮮度判定，原因為簡易樹脂法也可正確的畫分出 AMP，其在同一試料分析十次，標準偏差值甚小。該文中並提到市售冷凍魷魚 k 值高達 68 %，鮮度相當不良，可能為流通過程中鮮度管理不當之故，而非測定值偏高。

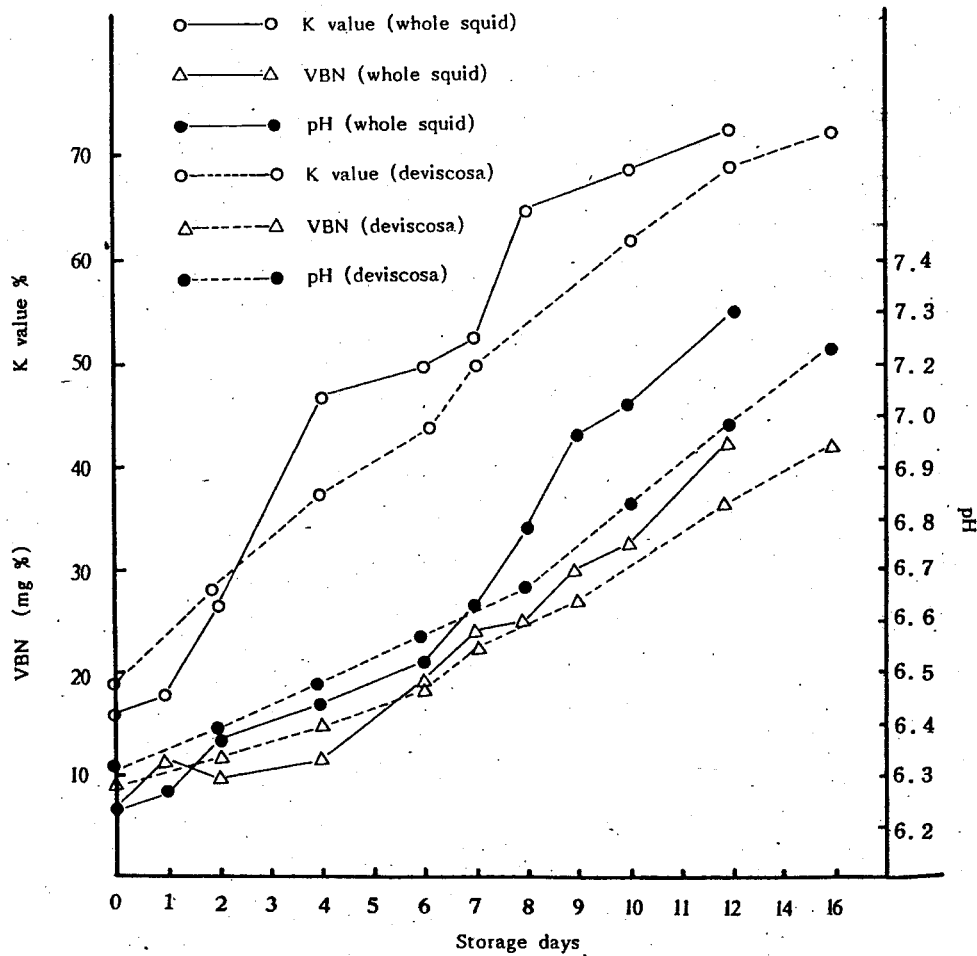


圖 4 鎖管 $0^{\circ}C$ 冷藏中 pH, VBN 及 K 值變化情形

Fig. 4 Changes of pH, VBN and K values in squid *Loligo chinensis* during cold storage at $0^{\circ}C$.

圖 4 中虛線部份是去內臟鎖管冷藏中鮮度變化情形，pH、VBN 及 k 值變化比未處理者略緩和些。綜合 k 值、VBN 及感官判斷未去內臟鎖管 0℃ 冷藏約可保存 7 日，去除者約可保 10 日，延長 3 日之保存效果。中村⁽⁹⁾在報告指出日本魷魚在 2℃ 貯藏下開始時 k 值為 18.5%，1 日後為 39.5%，2 日後為 53.5%，上升速度極快，與本文之鎖管鮮度變化速率相近，比起一般魚介類來說則快出甚多，因此對於鎖管及魷魚漁撈後保鮮作業及運銷過程中之鮮度管理應特加注意。

鎖管於半凍結 (-3℃) 下，鮮度變化如圖 5，其 pH、VBN 及 k 值上升速度比未去除內臟者更緩慢，約可延長保存期限 10 日左右。去內臟處理已達到延長保存期限之效果，其原因可能為含有多量酵素及微生物內臟被去除之故。

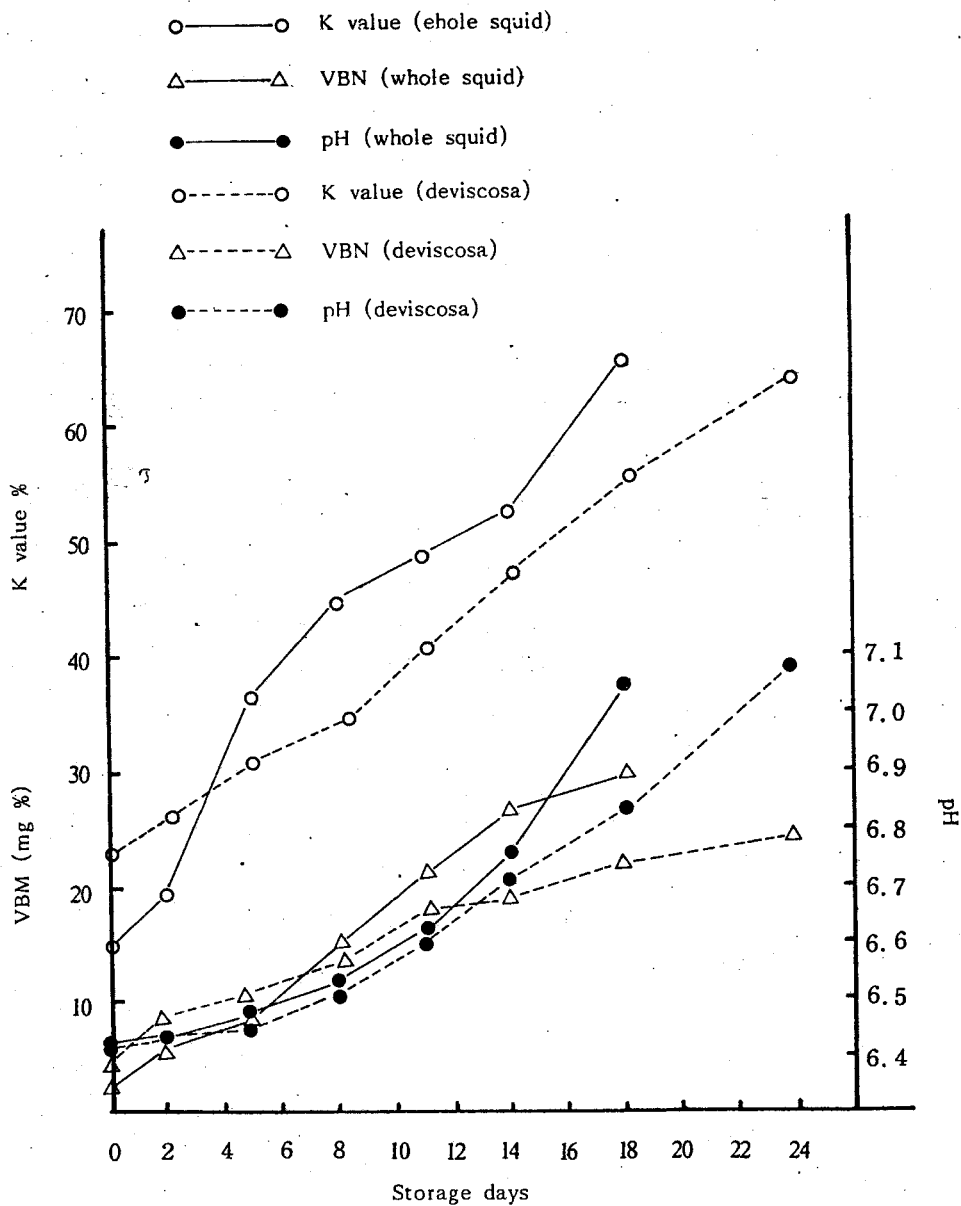


圖 5. 鎖管 -3℃ 冷藏中 pH, VBN 及 K 值變化情形
 Fig. 5. Changes of pH, VBN and K value in squid *Lolige chinensis* during cold storage at -3°C.

半凍結 (partial freezing) 保鮮法，近年來被提倡為水產物中短期 (15 - 30 日) 之鮮度保持法，有關半凍結保鮮之報告很多，如虹鱖⁽¹²⁾、鯖、鰹及扁魚⁽¹³⁾、鯉魚⁽¹⁵⁾、真鱸⁽¹⁴⁾、海膽等生鮮水產物之鮮度保持，另對半乾性水產物或加工品，若配合脫氧劑及透氣性低之塑膠袋包裝，在半凍結下則可作長期貯藏^(16, 17)。真鱸及鯖魚在冰藏中可保存 4 日左右，而以半凍結保藏 12 日，其 k 值仍在 20 % 以下之良好鮮度狀態。本試驗所用之鎖管原料並非在船上立即冰藏處理，所以開始 k 值偏高，今後應採取更新鮮的原料，來從事半凍結保鮮試驗。

三鎖管 - 20 °C 凍結貯藏中品質之變化：

鎖管盛產於夏秋之際，其他時間產量較少。冰藏或冷藏法，僅適合於短期間之保鮮，因此凍結保存將是調節產銷之良好方法，有關魷魚凍結保存之資料較多，而鎖管凍結保存之資料甚少。魚介類凍結中易發生蛋白質變性，氧化、滴液及色澤變化等問題都會影響到凍結品之品質，本次試驗以未經任何處理之鎖管，先以送風式凍結室中冷凍一夜，移至 -20 °C 冷凍櫃中貯存，測定凍藏中鮮度、色澤、滴液及味道上之變化，簡單探討鎖管凍結保藏之可行性及所發生之問題。

鎖管在 4 個月凍結貯藏中 pH 值及 k 值變化不大，僅微略上升而已，如圖 6。在自由滴出液方面維持在 4 % 左右，蒸餾滴出液在 16 - 18 % 左右，變化不大。鎖管凍結中之滴出液與斑節蝦⁽¹⁰⁾、鯉及鯖魚⁽¹⁸⁾ 冷凍產生之滴液量相近，小於魷魚⁽¹⁹⁾ 之滴出量。鯉魚及鯖魚滴出液量與魚肉 pH 值有很大關係，pH 在愈酸性側 (6.2 以下) 時滴液量愈多，接近中性側滴液量較少。鎖管由於死後肌肉在中性 (6.4 左右) 故 pH 值對其影響較少。

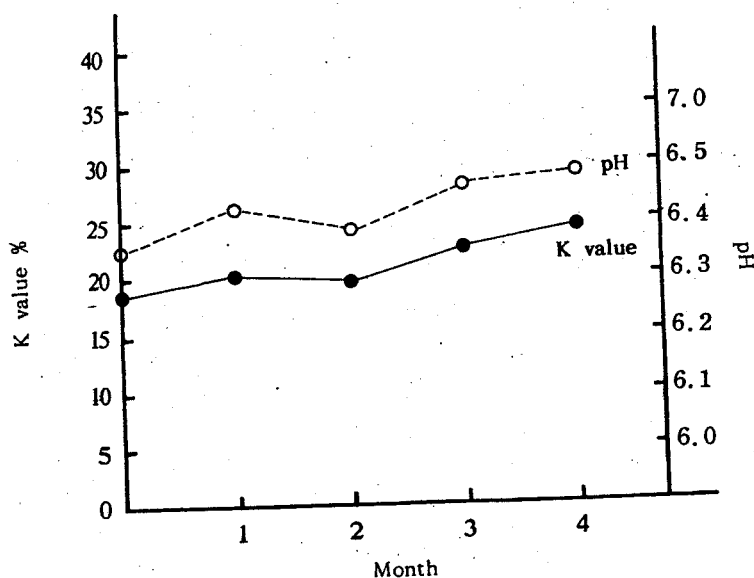


圖 6 鎖管 - 20 °C 凍藏中 pH 及 K 值變化情形

Fig. 6 Changes of pH and K value in squid (*Loligo chinensis*) during frozen storage at -20°C.

值得注意的問題是鎖管凍藏中色素氧化，褪色現象，鎖管凍藏中色澤變化情形如表 1，鎖管新鮮時體表呈桃紅色，但體表色素分佈不平均，背部較濃，腹部較淡，且具有保護色作用，會因環境刺激而改變其色澤，漁撈後若冰藏時，因溫度刺激而變成白色煮熟後又呈紅色。鎖管在 -20 °C 凍藏中體表色素逐漸氧化，顏色由桃紅色逐漸變成紅褐色，再變成褐色。本文以色差儀測定其體表色

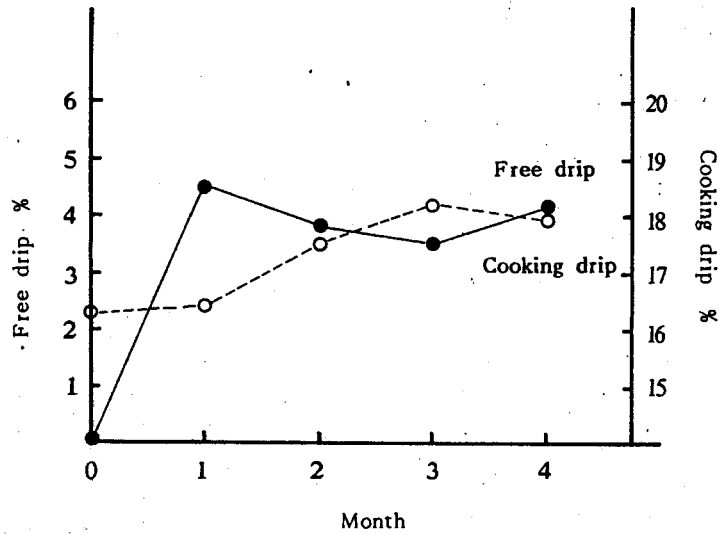


圖7 鎖管-20°C凍藏中自由滴液量及蒸餾滴液量變化情形

Fig. 7 Changes of free drip and cooking drip in squid (*Loligo chinensis*) during frozen storage at -20°C.

表1 鎖管-20°C凍藏中體表色澤變化情形

Table 1 Changes of surface colour in squid (*Loligo chinensis*) during frozen storage at -20°C.

Storage period (Month)	Colour			Measurement
	L	a	b	Sensory evaluation
0	32.7	10.5	6.1	pink
1	33.6	8.3	6.2	pink
2	30.2	7.8	5.9	Reddish
3	30.8	8.2	6.0	Reddish-brown
4	29.5	6.3	4.2	Reddish-brown

澤變化並不理想，原因為鎖管體表色素分佈不平均，在測定部位上難做選擇，且各隻鎖管間顏色差異很大。Hincks⁽²⁾曾以色度計測定魷魚(*Illex illecebrosus*)色澤與品質間之關係時，稱色澤與品質間有很好之正相關，可能因種類及處理方法不同之故。但亦稱魷魚色澤變化因放置環境，冰

藏條件而異。因此對於管魷類色澤變化可能由抽出 carotenoid 來定量比較轉為適宜，凍藏後鎖管色澤雖氧化成紅褐色，在加熱後又轉成紅色，對於製作沙拉小管並沒有很大之影響，將解凍後之鎖管曬乾製成小管干，與生鮮鎖管所製成之小管干，在色澤上也沒有明顯差異。

在感官品評方面，凍藏 4 個月之鎖管，解凍後外套膜仍堅硬而有彈性，比一般凍結魚類佳，將其煮熟後品嚐味道仍然相當美味及脆度，與新鮮者差異不大。

Same⁽²⁾ 在魷魚凍結中肌原纖維蛋白變性研究中指出，魷魚肌原纖維蛋白在 -20°C 凍藏 140 天中，外套膜之 actomyosin 抽出率 (extractability) 及 ATP ase 活性在凍藏期間內變化很小。其肌原纖維蛋白之冷凍變性比魚類小。原因可能為其肌肉組織不同之故。

摘 要

鎖管 (*Llige chinensis*) 死後 ATP 關連化合物之分解途徑與魚類不同，魚類死後 IMP 大量蓄積而管魷類則大量蓄積 AMP、烏賊可同時發現 AMP 及 IMP，鎖管及魷魚之 IMP 含量則甚少，且貯藏中沒有什麼變化。因此推測管魷類 ATP 代謝途徑為 $\text{ATP} \rightarrow \text{ADP} \rightarrow \text{AMP} - \left[\begin{array}{l} 1 - \text{IMP} \\ 2 - \text{ADR} \end{array} \right] \rightarrow \text{HxR} \rightarrow \text{Hx}$ ，2 條路徑都可能發生，烏賊以第 1 條路徑為主，而魷魚及鎖管以第 2 條路徑為主。在冷藏及凍結試驗中結果如下：

- 一、冷藏中 pH、VBN 及 k 值隨著時間而增加，三者皆可做為鮮度指標，k 值之變化最迅速，作為鮮度判定最佳。
- 二、鎖管在 0°C 時貯藏 7 日達到初期腐敗，去內臟者可貯藏 10 日左右。 -3°C 下約可保存 14 日，去內臟者約可貯藏 24 日，在冷藏時去內臟處理可以達到延長保鮮之效果。
- 三、鎖管在 -20°C 凍結貯藏 4 個月中，pH、k 值、滴出液量及感官品評並無明顯變化，所以凍藏是鎖管良好之保鮮方法，惟應注意表皮色素氧化問題。

謝 辭

本文承蒙劉分所長繼源之指導及支持，分所同仁之協助，僅此表示謝意。

參考文獻

1. 童逸修 (1977). 澎湖產管魷類檢索。中國貝誌，4，5 - 11.
2. 林志遠 (1986). 國立台灣海洋學院漁業研究所碩士論文。
3. 陳再發、薛月娥、王惠娟 (1986). 船上煮熟小管鮮度保持試驗。台灣省水產試驗所試驗報告，41，157 - 166.
4. Mutsuyosi Tsuchimoto (1985). Method of quantitative analysis of ATP related compounds on the Rough sea, *Bull. Jap. Soci. Sci. Fish.*, 51(8), 1363 - 1369.
5. John M. Ryder (1985). Determination of ATP and its breakdown products in fish muscle by high performance liquid chromatography, *J. Agric. Food chem.* 33, 678 - 680.
6. Masamichi Bito (1978). Effects of pH on water-holding properties of frozen skipack meat, *Bull. Jap. Soci. Sci. Fish*, 44(2), 163 - 169.
7. 陳再發 (1987). 高速液體層析儀逆相層析法測定魚介類鮮度。台灣省水產試驗所澎湖分所報告彙集，7，63 - 78.

- 8.池田静徳編(1981). 魚類筋肉のヌワレオチド。魚介類の微量成份, 35 - 36, 恒星社厚生閣.
9. Kunisuke Namura (1985). Changes in freshness of Japanese common squid during cold storage. *Bull. Tokai Reg. Fish. Res. Lab*, **118**, 45 - 49.
10. Omar Shaban (1987). Quality changes in kuruma prawn during frozen and ice storage. *Nippon Suisan Gokkaishi*, **53**(2), 291 - 296.
11. Hitoshi Uchiyama (1984). A simple and rapid method for measuring K Value, A Fish freshness index. *Bull. Jap. Soci. Sci. Fish*, **50**(2), 263 - 267.
12. Hitoshi Uchiyama (1978). Partial freezing as a means of keeping freshness of cultured trout. *Bull. Tokai Reg. Fish. Res. Lab*, **95**, 1 - 14.
13. Kiyonari Kakuda (1984). Changes in several substances in muscle of mackere. stone flounder and horse mackrel during storage, *Bull. Tokai Reg. Fish. Res. Lab*, **113**, 43 - 65.
14. Shigeo Ehira (1984). Partial freezing as a means of keeping freshness of sardine. *Tokai Reg. Fish. Res. Lab*, **114**, 103 - 115.
15. Hitoshi Uchiyama (1978). Partial freezing as a means of keeping freshness of cultured carp. *Tokai Reg. Fish. Res. Lab*, **94**, 105 - 118.
16. Hitoshi Uchiyama (1984). Partial freezing as a new method for long period preservation. *Bull. Jap. Soci. Sci. Fish*, **50**(5), 839 - 843.
17. Hitoshi Uchiyama (1980). A new method for long period preservation of semi-dried fish and buked fel. *Bull. Tokai Reg. Fish. Res. Lab*, **102**, 31 - 49.
18. 田中武夫(1974). 冷凍マグーロの品質とくに船内凍結前の鮮度と凍結条件との関係。冷凍, **565**, 937 - 944.
19. 須山三千三等編(1980). イカの利用-Ⅳ鮮度保持。105 - 115, 恒星社厚生閣.
20. M. J. Hincks (1985). Colour measurment of the squid *Illex illecebrosus* and its relationship in quality and chromato phore ultrastructure, *Can. Inst. Food Sci. Technol. J.* **18**(3), 233 - 241.
21. Same M. M (1981). Studies on the freeze denaturation of squid actomyosin. *Bull Jap. Soci. Sci Fish*, **47**(11), 1499 - 1506.