

牡蠣凍藏中品質劣化防止之研究

鄭溪潭 · 陳茂松

Studies on Preventing the Degradation of Oyster during Frozen Storage

Shi-Tang Jeng and Mao-Song Chen

To reduce the drip loss after thawing and to prevent the oxidation and browning during frozen storage the various combined treatment of dipping then glazing was studied. Dipping in 3% brine for 10 min then glazing could effectively reduce the drip loss. Treated samples still keep their good freshness and the acceptability were high after storage at -30°C for 3 months. Dipping in M/50 sodium sulfite solution for 30 min then glazing with sodium alginate solution containing 0.1% of butylhydroxylated anisol (BHA) could effectively prevent the browning and oxidation during frozen storage.

前 言

牡蠣俗稱蠔或蚵仔，為臺灣的重要經濟貝類，其肉質柔軟、味美，為各階層人士所嗜食，除了少部份供製造乾製品外，大部份以生鮮狀態出售。據統計，牡蠣的年產量每年都在增加，至1979年年產已達一萬九千九百多公噸之多，佔漁業生產之第13位，價值高達十七億二千五百多萬元。而其養殖面積亦佔本省養殖面積之第二位，並佔淺海養殖面積的70.5%¹⁾。在本省的牡蠣生產有其時間性亦即每年的4~6月間及8~10月間為牡蠣的盛產期，如此眾多的產量大部份集中在此盛產期間內，因此其價格大幅下跌，每公斤由八、九十元下跌到四、五十元之譜，誠為養殖漁民的一大損失，又澎湖的牡蠣與本島的市場價格相比，每公斤也相差在數十元之上²⁾。因此如何來保存盛產期中產量過多的牡蠣，安定其市場價格，改善漁民的收入，是為當務之急。

目前保存牡蠣的方法除了乾製品與製成罐頭外，以冷凍冷藏最能保持原來生鮮的味道，然冷藏的方法不但有Weep的流失而致重量減輕且其體內的營養成分亦隨之流失³⁾，同時因冷藏期間細菌的繁殖所構成的衛生問題以致不能長期保存，據江等⁴⁾研究，在 $5\sim 10^{\circ}\text{C}$ 溫度保藏下，至第七天時鮮度已大為下降，至第九天已開始腐敗。因此如能以凍結貯藏的方法來保藏牡蠣，則對產銷當有調節的功用，另一方面尚可拓展外銷賺取外匯。但是牡蠣在凍結貯藏中，會有乾燥及因脂質的氧化而徐徐起褐變現象，同時發生油燒臭⁵⁾，又牡蠣肉中含有相當量的tyrosing (35~42mg%)在貯藏中受tyrosinase的作用氧化產生melanin⁶⁾，而且牡蠣肉中的糖、胺基於貯藏中產生maillard反應⁷⁾，以及內臟色素的向表面移行⁸⁾等，皆會產生褐變，造成外觀上的不被接受，嚴重的影響其商品價值。再者牡蠣由於肉質柔軟，於凍結解凍後約有5~30% (W%)的滴出液(drip) (乳白色的黏質游離液汁)發生⁹⁾，如此不僅重量減少，而且滴出液中含有多量的水溶性蛋白質，胺基酸，無機成分等也隨著滴出液流失，造成營養成分的損失，以及牡蠣特有的風味及磯臭也隨之損失¹⁰⁾。因此如何防止長期貯藏中褐變之發生及減少滴出液流失是為本項試驗之重點。

實驗材料與方法

(一)實驗用牡蠣，乃嘉義縣布袋鎮經由漁民剝殼後之牡蠣，馬上以保溫箱用碎冰冷藏攜回實驗室，置於 5°C 之恆溫箱中，隔夜再供實驗，其一般組成如表一所示。

Table 1 Composition of fresh shucked oyster

Composition	Content (%)
moisture	85.93
Crude protein	8.51
Crude fat	1.49
ash	1.28
Carbohydrates	2.79

(二)凍結前之前處理方法：

前處理方法如表二所示：

Table 2. The methods of pretreatment before frozen storage

glazing material pretreatment sample group	unglazing	water	0.5 % Sodium Alginate	0.5 % Sodium Alginate+0.1 % BHA
untreatment	0	1	2	3
Brining	7	5	6	4
Sodium Sulfite	—	9	10	8

(A)未處理 (untreatment)：將已剝殼牡蠣以流水沖掉附著之污物，取出滴乾，以冰淇淋盒盛裝製成 200 g 之 Block (group 0~3)。

(B)食鹽水溶液浸漬處理法 (Brining pretreatment)：

將已剝殼牡蠣以流水沖掉附著之污物，並浸漬在 3%，10℃ 以下之鹽水，10 分鐘後取出滴乾，以冰淇淋盒盛裝製成 200 g 之 Block (group 4~7)。

(C)亞硫酸鈉 (sodium sulfite) 水溶液浸漬處理法：

將已剝殼牡蠣以流水沖掉附著之污物，並浸漬在 M/50 亞硫酸鈉溶液中 30 分鐘，再以 3% 食鹽水浸漬 30 分鐘洗除亞硫酸鈉，取出滴乾以冰淇淋盒盛裝製成 200 g 之 Block (group 8~10)。

(三)凍結方法：

將上述樣品分別蓋上蓋子，置於 -40℃ 之 Semi-Air blast freezer 中，一夜，實施急速凍結隔日取出，去外盒，稱重，照 Table 2 方法實施 2 次包冰。包冰率如表三所示。

Table 3 The glazing ratio of oyster's block

Pretreatment glazing material ratio (%)	unglazing	water	0.5 % Sodium Alginate	0.5 % Sodium Alginate + 0.1 % BHA
untreatment	0	7.75	11.67	11.84
Brining	0	7.31	13.45	13.28
Sodium sulfite	—	7.62	13.10	13.70

包冰後，分別裝入塑膠袋中，袋口熱封置於 -30℃ 之深溫凍結槽中凍藏，實驗時取出解凍。

(四)解凍方法：

經上述凍結方法凍藏一定時日後，取出稱重並置於定溫 (22℃) 之冷氣房中在 22℃ 之水中實施

靜止水中袋解凍，至完全解凍為止。

(五)滴出液 (drip) 流失量的測定：

將已解凍之牡蠣置於鋪有塑膠網之漏斗上滴乾，並以紗布吸取附著牡蠣上之水分，稱取其淨重，計算其佔凍結前試料重之百分率% (w/w)，為該試料之滴出液流失量。

(六) V. B. N (Volatile Basic Nitrogen) 之測定：

揮發性鹼基態氮的測定乃根據康威式 (conway's) 微量擴散法測定之⁷⁾。

(七) pH 之測定：

取約 20 g 之牡蠣，置於燒杯中，以超音波高速乳化器均質，利用 glass electrode PH meter 測定其 PH 值。

(八) T. B. A 值之測定：

取 5 g 牡蠣加 15 ml 蒸餾水，以超音波高速乳化器均質，取均質液 2 ml 依柴田宣和等⁸⁾水產食品油脂之 T B A 測定法——單層法測定。

(九) T T C 試驗 (2, 3, 5 Triphenyl tetrazolium chloride test)：

為測定牡蠣之鮮度而實施本項試驗，其實施方法乃根據持永⁹⁾等之迅速鮮度判定法。

(十) L. a. b 值之測定：

將牡蠣鰓葉剪除以內臟部分置於 Cell 中以 Color and color difference meter (Nippon Den-shoku kogyo Co., Ltd, ND K 68) 測 L, a. b 值。

(十一) 接受性之判定：

解凍後，以約 50 g 之牡蠣置於 100 g 之水中，煮沸，由本實驗室之研究工作人員分別聞其味道，及嚐試蚶肉作感官判定。

結果與討論

一、各種前處理對滴出液流失的影響：

以常法製造出來的凍結牡蠣在解凍後會有 5 ~ 30 % 的滴出液流失⁶⁾，不僅重量減輕，而且營養成分損失，特有的風味降低。因此減輕滴出液的流失，確保品質，乃極為重要。據江⁷⁾等研究，凍藏前先在 5 °C 以下之 3 % 食鹽溶液中浸漬十分鐘後取出滴乾，再實施急速凍結有降低滴液流失的效果。又尾藤氏¹⁰⁾之去殼牡蠣於 1.6 ~ 2.2 % 食鹽水中浸漬攪拌 10 分鐘後，急速凍結，於 -30 °C 中貯藏 9 個月有減輕滴液的效果。同時為了防止牡蠣凍結貯藏中，因 tyrosin 氧化引起的褐變⁴⁾，於凍結前以 M/50 亞硫酸鈉溶液浸漬，再以 3 % 食鹽溶液一方面洗除亞硫酸鈉，一方面則防止解凍後滴液之流失，其結果如表 4 所示：

Table 4. Effect of pretreatment on reducing drip loss from thawing oyster.

group No. drip loss (%) months of storage	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0.5	16.49	13.57	17.22	14.82	7.94	15.07	4.23	6.68	8.01	3.41	7.05
1	17.41	14.61	16.96	13.83	9.22	-3.61	8.69	3.59	8.69	-0.30	2.28
2	18.55	9.96	18.02	15.89	10.88	11.85	8.84	—	10.58	8.08	7.78
3	16.79	11.80	14.49	15.00	8.35	11.46	6.74	—	10.15	8.32	9.07

由表 4 知，沒經食鹽水溶液前處理過之牡蠣 (group 0、1、2、3) 其 drip loss 皆很高，其餘的則皆接近 10 % 或更低，顯然食鹽水溶液之減輕 drip loss 效果甚佳。其中 group 1 貯藏 2 個月有

低於 10% 之情形，可能為解凍時塑膠袋漏水，而致水滲透至牡蠣肉中造成 drip loss 之誤差。而 group 5, 9 出現負值，則乃袋破，牡蠣嚴重吸水所致，後以雙重袋解凍，已無此現象發生。而經三個月貯藏各組 drip loss 並無太大變化。

二、凍藏時間及各種前處理對牡蠣鮮度之影響：

一般測定牡蠣鮮度的方法不外是 pH 值，VBN 及 TTC 試驗，據江等²⁾ 試驗在 5~10 °C 溫度下，pH 值隨著冷凍時間的經過而降低，pH 值降到 5.61，TTC 試驗之判定為±，VBN 也已昇到 11.07 mg%，鮮度已大為下降。又報告¹¹⁾ 指出 pH 值在 5.9 以上之牡蠣的鮮度尚良好，如降至 5.8 時即已鮮度下降，如降至 5.2 時即有酸敗臭出現。又生食用凍結牡蠣的衛生指導基準 VBN 要在 20 mg% 以下¹⁰⁾。由表 5 得知 pH 值一般皆在 5.9 以上，由於本試驗 pH 值之測定係以牡蠣直接均質，

Table 5. Changes in pH, V.B.N., TTC test, during frozen storage at -30 °C

group No.	term months of storage	pH				VBN				TTC test			
		0.5	1	2	3	0.5	1	2	3	0.5	1	2	3
0		6.03	6.03	6.04	6.09	4.12	7.02	8.10	7.83	+	+	+	+
1		6.06	6.09	6.14	5.99	5.40	6.74	7.29	8.23	+	+	+	+
2		6.06	6.04	6.03	6.15	6.08	6.48	6.21	7.02	+	+	+	+
3		5.98	5.98	5.96	6.06	4.86	8.10	6.48	7.69	+	+	+	+
4		5.97	5.98	5.96	6.05	6.01	7.69	6.75	7.96	+	+	+	+
5		6.06	6.01	5.92	5.92	4.73	6.21	9.44	7.83	+	+	+	+
6		5.96	5.94	5.91	5.95	5.67	7.02	8.10	7.69	+	+	+	+
7		5.94	5.95	—	—	6.62	5.67	—	—	+	+		
8		6.31	6.23	6.14	6.15	5.13	6.21	7.29	7.42	+	+	+	+
9		6.27	6.21	6.15	6.03	3.78	5.13	8.10	6.75	+	+	+	+
10		6.21	6.17	6.23	6.22	4.73	6.48	7.29	7.83	+	+	+	+

未添加任何水稀釋，因此 pH 值之測定值一般均偏低，但仍在 5.9 以上，顯示在貯藏 3 個月以後鮮度尚佳。至於 VBN 則貯藏時間愈久，其值愈高，顯示鮮度的下降隨著時間而進行著。但貯藏至 3 個月後 VBN 皆無超過 10 mg% 以上的，TTC test 亦皆為“+”，由以上之測定結果表示牡蠣經 3 個月之長期凍藏鮮度仍然良好。

三、各種前處理對牡蠣在凍藏中氧化防止及褐變抑制之效果：

牡蠣於凍藏中會有顯著的乾燥與氧化的現象，表面容易變黃，所以凍藏中應儘可能的施以包冰處理，並以塑膠袋封裝¹⁰⁾。於包冰處理中，以 0.5% 海藻酸鈉其附著量較其他包冰劑為優，且凍藏中冰衣的昇華率也最低¹²⁾。因此本試驗中乃採用海藻酸鈉為包冰劑，並與無包冰和只以純水包冰的效果比較，又於海藻酸鈉包冰液中，添加 0.1% BHA 對照其抗氧化褐變防止效果。於氧化防止方面我們可從 TBA 值的變化情形 (fig 1) 看出。凡有經 Brining pretreatment 的牡蠣，於凍藏中其氧化速率 (即曲線斜率) 皆較大 (group 5, 6, 7, 8, 9, 10)，可能為食塩溶液中之塩離子對氧化有促進作用，而其中未經包冰者 (group 7) 其斜率尤其大，且呈直線上升，此乃凍藏中與氧接觸的機會較施以包冰者為大之故。然於三種不同前處理中，凡施以 BHA 包冰者，其 TBA 值均有顯著降低 (group 3, 4, 8) 顯示 BHA 之添加於包冰液中確有抗氧化效果。而施以清水包冰或以海藻酸鈉包冰，對抗氧化效果差別不大，然海藻酸鈉於凍藏中冰衣的昇華率較低¹²⁾。三種前處理中，以亞硫酸鈉浸漬者，TBA 值平均較其他二種前處理的要低，是否為亞硫酸鈉的還原作用，抑或與 malon aldehyde 作用而不被抽出，尚須進一步研究。然對褐變的防止顯具功效 (fig 2)

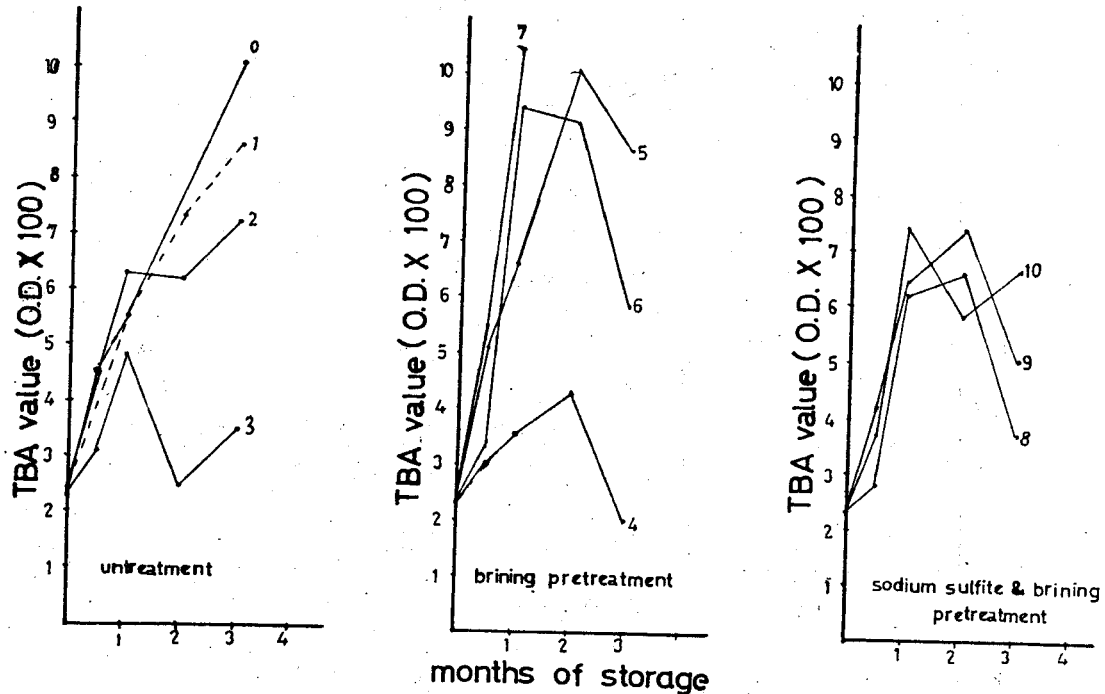


fig. 1 Changes in TBA value during frozen storage at -30°C

由 fig 2 所示，在貯藏中 L 值稍為下降，但變化不大，a 值與 b 值隨貯藏日數逐漸增加，但圖中亦有降低的情形，此乃牡蠣個體差異所造成，a 值與 b 值的變化可能為脂肪氧化與酵素性褐變所造成。因此當我們施以 sodium sulfite 浸漬處理時，不但 TBA 值平均皆較低，且 a 值與 b 值的增加率均比其他二種方法處理者的平緩，而包冰處理對褐變之影響由 fig 2 所示，並沒有特別明顯之變化，因此顯見 sodium sulfite 確可防止酵素性褐變之發生。

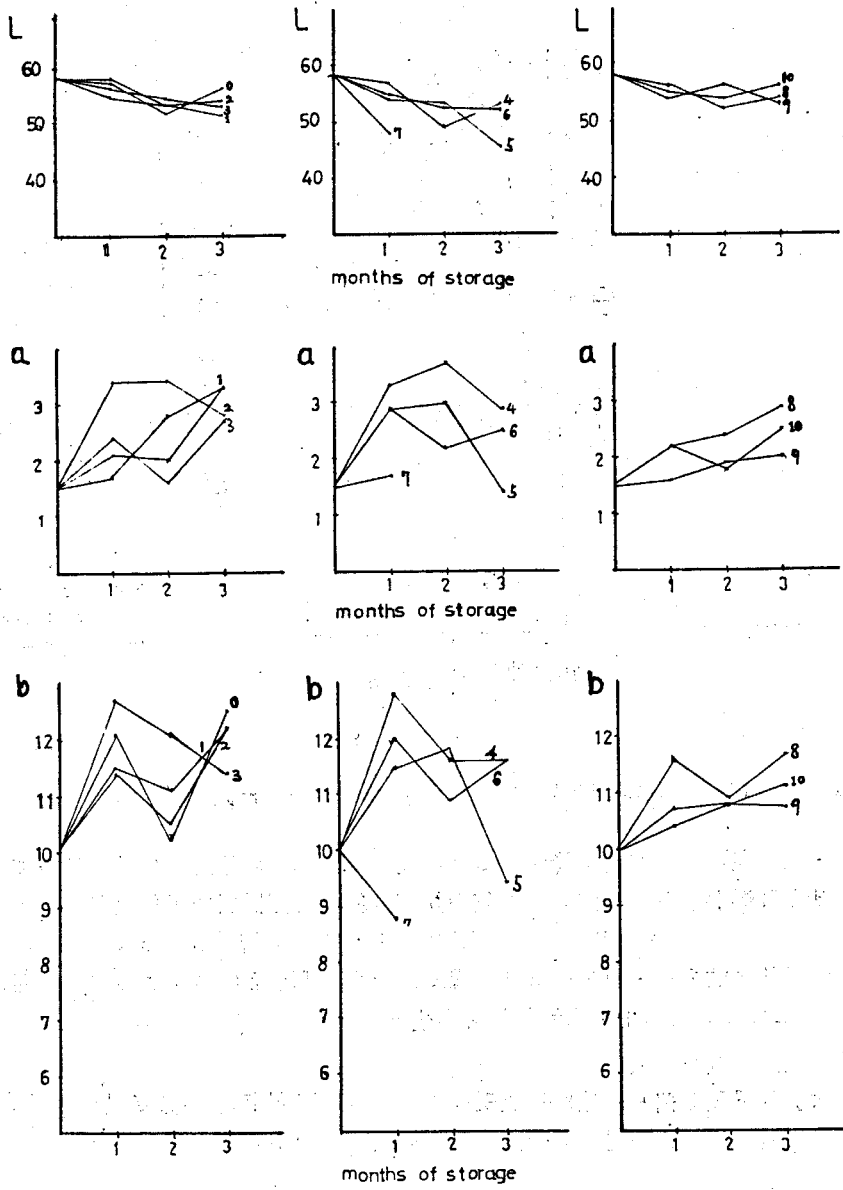
四、牡蠣經一段時間之凍藏接受性之判定：

為求各種處理法於牡蠣經 3 個月之凍藏後接受性如何，以感官判定，經判定結果均可接受 (acceptable) 然無包冰處理的牡蠣，在味道上則較差一點，此與化學判定頗相一致。

結 論

本實驗以三種不同前處理法與四種不同包冰法，對牡蠣實施品質劣化防止之處理，其中以經 10°C 以下之塩溶液浸漬 10 分鐘或經 10°C 以下亞硫酸鈉浸漬 30 分鐘，再以塩溶液浸漬攪拌 30 分鐘者，對滴出液流失有減輕效果。而經亞硫酸鈉浸漬處理者，在褐變的防止上效果甚佳。在各種包冰法中，以包冰液中添加 0.1% BHA 實施包冰者，對氧化防止效果最佳，而且經 3 個月之凍藏，鮮度仍佳。

因此，由本實驗得知，牡蠣適於凍藏，而欲實施凍結時，不宜置於清水中洗滌或浸漬，應迅速以 10°C 以下，M/50 之亞硫酸鈉溶液浸漬，再以 3% 塩溶液浸漬攪拌脫除亞硫酸鈉，實施急速凍結，並以添加 0.1% BHA 之包冰液包冰在 -30°C 溫度下凍藏，則可長期保存，以調節盛產期產量過剩之弊。



0 fig 2 Changes in color (L, a, b.) of oyster during frozen storage at -30°C

摘要

以試驗試驗乃以浸漬法前處理配合包冰法，一方面減輕牡蠣解凍中滴出液之流失，一方面防止在凍藏中之氧化與褐變，所得結果如下：

- 1. 經3%鹽溶液浸漬處理者，有降低滴出液流失之效果。
- 2. 經3個月之凍藏，各組樣品尚維持在新鮮狀態，個體經煮沸以感官檢查，每組接受性尚佳。
- 3. 以M/50亞硫酸鈉溶液浸漬，在凍藏中有防止褐變之效果，且在包冰液中添加0.1% BHA施以包冰者，對牡蠣之氧化有抑制效果。

謝 辭

本試驗係執行中央加強農村建設計劃水產品加工與利用之研究第一子計劃70—農建—5.1 產—16(1)之部份結果，對於農發會之經費補助，及本系李威平先生之協助試驗及吳純衡先生之資料提供，謹申謝忱。

參 考 文 獻

- (1) 中華民國台灣地區漁業年報(1979)，P. 13，14，88，137。
- (2) 江善宗、陳茂松、吳純衡(1977)：牡蠣之凍結貯藏研究I，減輕凍結牡蠣在解凍時滴液流失試驗。台灣水產學會刊，6(1) P. 56～64。
- (3) 山崎 潤、吉和哲明(1973)：冷凍カキの酸化防止法について。日本第七回水產物利用加工試驗研究全國連絡會議資料。P. 40～43。
- (4) 藤井 實、藤村清二(1965)：カキの褐變防止に関する研究，缶詰時報44(2)，P. 50～52。
- (5) 井山滿雄、山崎 潤、砂川滿男、前梶健治、今井 寛(1965)：カキボイルド缶詰における，貝肉の變色現象に関する研究(第1報)一貝肉色素の分離について，缶詰時報44(2) P. 53～55。
- (6) 山崎 潤(1974)：冷凍カキのドリツプの生因とその生物學的要因について，冷凍，49(561)，P. 619～631。
- (7) 中國國家標準CNS 1451，N 6029，冷凍鮮魚類檢驗法(1976)。
- (8) 柴田宜和、衣卷豐輔(1979)：水產食品油脂のTBA測定法の検討—II，單層法，日水誌45(4)，P. 505～509。
- (9) 持永泰輔、田口 昭(1963)：貝類(特にカキ)の酵素化學的簡易迅速鮮度判定法，食衛誌，4(4)，P. 217～222。
- (10) 尾藤方通(1979)：凍結食品の製造方法と機械設備—魚介類，食品の冷凍，冷凍技士會編，P. 134。
- (11) 熊各義光(1974)：冷凍食品の製造，P. 71，食品と科學社版。
- (12) 山崎 潤、吉和哲明(1973)：冷凍カキの酸化防止法について。日本第七回水產物利用，加工試驗研究全國連絡會議資料，P. 187～194。