

草蝦及牡蠣氣體修飾法保鮮試驗

楊光·張士軒·王文亮

Preservation of Grass Prawn and Oyster with Modified Atmosphere

Kuang Yang, Shyh-Shiuan Chang and Wen-Liang Wang

There is no information concerning the modified atmosphere (MA) system applied for the preservation of seafoods in Taiwan. Two kinds of marine products of high economical value, namely, grass prawn (*Penaeus monodon*) and oyster (*Crassostrea gigas*), were used as raw materials in this study.

They were stored under 100% CO₂ atmosphere at 5°C, 0°C and -3°C. Those stored in air at the same temperatures were used as the controls. They were qualified periodically during a 28-day storage period.

Total aerobic plate count (TPC), volatile basic nitrogen (VBN), K value and pH were used as the quality and freshness indices for grass prawn; while weep loss, pH and TTC (2,3,5-triphenyl tetrazolium chloride) test were used for oyster.

Compared with the controls, the TPC of grass prawn and weep loss of oyster were lower for species stored with CO₂. CO₂ has a significant effect that prevents the grass prawn from turning to black during MA storage. The TTC test of oyster's freshness is based on the principle of enzymatic reaction and CO₂ seems to be able to inhibit the activity of succinate dehydrogenase, therefore, it is unable to show the changes of oyster's freshness under CO₂ storage.

The best storage condition is 100% CO₂ and -3°C for grass prawn and 100% CO₂ and 0°C for oyster.

前 言

目前生鮮水產品之銷售，多侷限於臨近濱海漁港的城市，離漁港較遠的內陸城市則較難享受到生鮮水產品之美味，頂多是以經冷凍的或是鮮度較差的水產品替代。同時，由於某些水產品之漁獲是有季節性的，盛產期時，如無法在短時間內處理成爲生鮮食品來銷售，則會造成生原料的累積，不得已，只好以加工的手段來大量處理，因此而降低了生鮮原料的品質和經濟價值。

就目前所知，影響生鮮水產品銷售之因素，主要是由於水產品本身的某些特性使然⁽¹⁾⁽²⁾；就微生物特性而言，生存於水中的水產品，其體表外部存在之微生物相與其內部如消化器官內之微生物相即有差異。吾人將其漁獲後，即使是使用最好的衛生安全加工條件來加以控制處理，產品還是會受

到相當程度的污染⁽¹⁾，這使得水產品非常容易遭受細菌性腐敗。就化學特性而言，水產品內部組織之分子結構和代謝過程，非常容易發生分解反應，因而促使產品變敗或腐敗⁽³⁾，甚至還會產生某些不良的氣味。

針對上述水產品本身之特性，欲維持其鮮度和品質，傳統的方法是以冷藏或冷凍作為保鮮之手段。然而經冷凍處理的水產品，其售價只有生鮮品的二分之一，鮮度和品質亦遠低於生鮮品；經冷藏處理的水產品之鮮度和品質雖優於冷凍者，但貯藏期限則較短⁽⁴⁾。

氣體修飾系統(modified atmosphere system, 簡稱 MA)對於生鮮水產品的加工與處理極具發展之潛力，亦極有可能成為非常實用之保鮮方法。本系統是建立於產品的貯藏環境中，也就是將產品用氣體包裝貯存；此一氣體包裝不同於一般氣體者，乃由於它是經過簡單的組成份之重新分配而成⁽⁵⁾。簡言之，它主要是以二氧化碳(CO₂)作為貯藏氣體並且作為控制微生物生長之工具⁽⁶⁾。

二氧化碳為空氣之自然組成份之一，價格便宜，所使用之設備在管理和維修上也很簡單。微生物的生長，為促使產品在貯藏時發生腐敗之重要因素之一。

基於上述之理由，吾人乃以 MA 系統並配合冷藏的方法，對草蝦和牡蠣這兩種高經濟價值之水產品進行保鮮貯藏試驗，俾便瞭解此一系統對於水產品保鮮之效果。

材料與方法

一、原料前處理

(一)草蝦：

為購自基隆市仁愛市場之活草蝦，重量為每台斤 15 尾。以清水沖洗後，再去頭和包裝。所使用之包裝材料為 KOP/PE/特殊 PE 之三層積層袋，其厚度分別為 20 μ / 30 μ / 45 μ，尺寸為 24 × 16.5 cm，每袋裝 10 尾草蝦。裝填後，將樣品分成二組：一組充填 100 % CO₂，另一組則充填 100 % Air(此為對照組)。100 % CO₂ 之充填作業，係以真空/氣體置換的包裝機進行；即先將袋內空氣抽出達真空狀態後，灌入 100 % CO₂，待體積達飽和後則自動封口。100 % Air 是在人工充填後，以封口機封口。將此二組分別貯存於 -3 °C、5 °C 和 25 °C 恆溫箱中，於第 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 4, 5, 7, 10, 14, 21 和 28 天分別測定總生菌數(TPC)、pH 值、K 值和 VBN 值，並行官能檢查。

(二)牡蠣：

為購自嘉義縣東石鄉之剝殼牡蠣。將剛剝好殼之活牡蠣裝入塑膠袋內，經 3 小時車程後直接送到實驗室，立刻展開清洗和包裝作業。每袋裝 100 g 之牡蠣，將其分成二組，一組充填 100 % CO₂，另一組充填 100 % Air(此為對照組)，充填及包裝作業方式均與前述之草蝦相同。將經充填和包裝之牡蠣分別貯藏於 0 °C 和 5 °C 之恆溫箱中，於第 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 14, 17, 21 和 28 天測定其 pH 值、體液流失量(weep loss %)和 TTC test。

二、鮮度指標測定方法

(一)草蝦：

1. pH 值：取 5 g 蝦肉加 45 ml 蒸餾水，均質 1 min，靜置 20 min，以 pH meter (Corning Model 145) 測其 pH 值。
2. K 值：取 10 g 蝦肉加 25 ml 10 % TCA (trichloroacetic acid)，均質 1 min，以 TOYO No. 1 濾紙過濾。取濾液，以 10 N KOH 和 1 N HCl 調整 pH 為 7.00，然後用 Oriental Electric Company 產品 KV-101 型鮮度測定器測其 K 值。
3. VBN 值：取 2 g 蝦肉，加 2 ml 20 % TCA，再加 16 ml 蒸餾水，均質 1 min，以微量擴散法測定 VBN 值。

4. TPC：取 10 g 蝦肉加 90 ml 0.8 % NaCl，均質 1 min，作連續之 10 倍稀釋，培養基為 Nutrient Agar (NA, 含 0.5 % NaCl)，以混稀法 (pour plate) 培養於 35 °C，48 小時後計算其總生菌數。

(二) 牡蠣

1. pH 值：與草蝦者相同。
2. weep loss (%)：將牡蠣置於網架上，任其體液自由滴下並收集之，30 min 後稱其重量 W_1 ，牡蠣之尿重量為 W_2 ，則 weep loss (%) = $(W_1 / W_2) \times 100\%$ 。
3. TTC test：依佐藤⁽⁷⁾之方法操作。將 TTC (2, 3, 5 - triphenyl tetrazolium chloride) 試藥溶於 3 % NaCl 溶液中，配成 0.2 % TTC 溶液。把完整的牡蠣之腮葉剪下，取約 1 g 放入試管中，加入 5 ml 0.2 % TTC 溶液，搖幌均勻後，置於 30 ± 2 °C 之恆溫箱中，40 min 後觀其顏色之變化。

結果與討論

一、草蝦

(一) 總生菌數 (TPC)

圖 1 為不同的貯存溫度和氣體對草蝦的總生菌數之影響。貯存在 25 °C 者，不論是 CO₂ 組或是 Air 組，其 TPC 都有快速且明顯之增加。在 12 hr 後，TPC 即已達到穩定值，分別為 9.1×10^6 CFU/g 和 1.4×10^6 CFU/g，但 CO₂ 組的 TPC 始終是低於 Air 組。

貯存效果最好者為 -3 °C 的 CO₂ 組，其 TPC 始終保持在 10^5 CFU/g 左右，故在此一條件下，微生物的生長受到明顯之抑制；5 °C 的 CO₂ 組之 TPC 也大致維持在 10^6 CFU/g 左右。這種抑制微生物生長的結果，與 Lannelongue 等人⁽⁸⁾⁽⁹⁾ 所得者相同。如以 10^7 CFU/g 為腐敗與否的判定指標，則以 CO₂ 貯存之草蝦在 -3 °C 和 5 °C 之貯存期限分別可以達到 21 天和 7 天。

在 -3 °C 的 Air 中貯存的草蝦，其 TPC 亦受到相當的抑制，推測其原因為溫度效應大於氣體效應。為確定溫度效應與氣體效應之影響，將 TPC 數據進一步施以變異統計分析 (Anova, F-test)，結果顯示：若以低溫配合 CO₂，對於微生物生長之抑制非常有意義 ($p < 0.01$)。

(二) 揮發性鹽基態氮 (VBN)

水產品之鮮度下降時，其 VBN 值則升高。以 VBN 值為顯度指標時，一般認為 < 12 mg % 者為新鮮； $12-20$ mg % 儘有輕微分解，但仍可食用； $20-25$ mg % 時已達腐敗邊緣； > 25 mg % 時已經腐敗，不可食用；圖 2 為草蝦在不同的溫度和氣體中貯存時 VBN 值之變化情形。

圖 2 顯示：貯存於 -3 °C 之草蝦，無論是 CO₂ 組或 Air 組，貯存 14 天後，VBN 值都在 20 mg % 以下；貯存於 5 °C 者，其 VBN 值在第 7 天時都低於 25 mg %，且 CO₂ 組較 5 °C 組為低。對 VBN 值之影響而言，溫度效應顯然大於氣體效應。在 5 °C 貯存時，CO₂ 組之貯存期限 (10 天) 較 Air 組 (7 天) 為長。

(三) K 值

K 值為測定水產品體內的 ATP 經酵素分解作用後的產物 inosine (HxR) 和 hypoaxanthine (Hx)，以 $(HxR + Hx) \times 100 / (ATP + ADP + AMP + IMP + HxR + Hx)$ 表示，為一種酵素性腐敗之鮮度指標 (VBN 值則為細菌性腐敗之鮮度指標)。一般而言，K 值若大於 50 %，即表示已腐敗，大於 30 % 為初期腐敗，20-30 % 為尚可，20 % 以下為良好，5 % 以下極佳。

圖 3 顯示：草蝦在 -3 °C 貯存時之貯存期限，無論是 Air 組或 CO₂ 組，均可達 10 天左右；在 5 °C 貯存時，則為 5-7 天；在 -3 °C 貯存時，CO₂ 之效果並不明顯，原因可能是低溫對

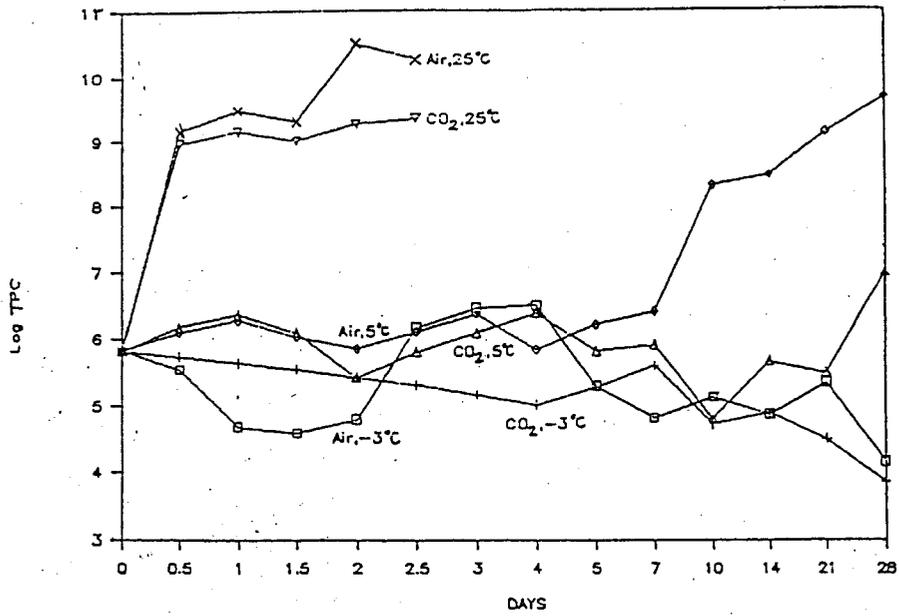


圖1 氣體修飾保鮮試驗中草蝦總登菌數之變化
 Fig. 1 Changes in total aerobic plate count (TPC) of grass prawn (*Penaeus monodon*) during MA storage.

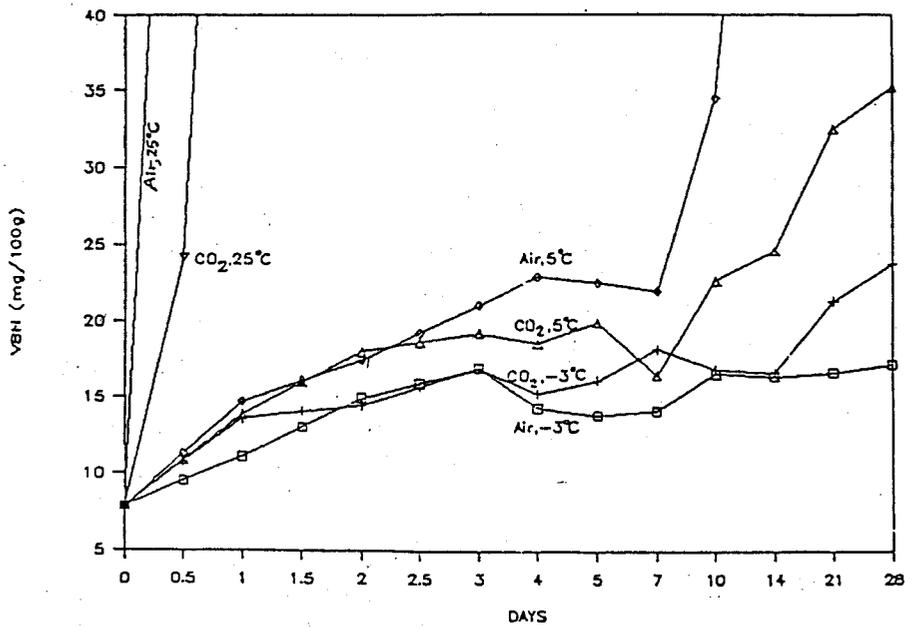


圖2 氣體修飾保鮮試驗中草蝦揮發性鹽基態氮之變化
 Fig. 2 Changes in volatile basic nitrogen (VBN) of grass prawn (*P. monodon*) during MA storage.

酵素之抑制作用遠大於 CO_2 者，此由 -3°C 比 5°C 的貯存期限多 3 天左右可以得到佐證。

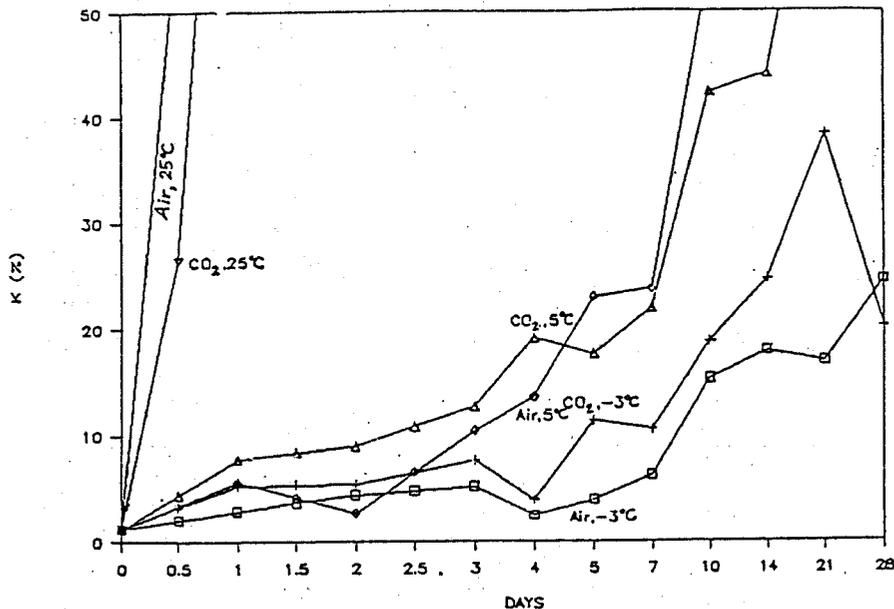


圖 3 氣體修飾保鮮試驗中草蝦 K 值之變化

Fig. 3 Changes in K value of grass prawn (*P. monodon*) during MA storage

(四) pH 值

蝦類死後，由於受到體表和消化道內的細菌作用及本身酵素的自家消化作用而產生 trimethylamine (TMA)、dimethylamine (DMA) 及 ammonia 等鹼性物質，使其 pH 值上升；再繼續分解下去，則會產生某些有機酸和低級 fatty acid，而使 pH 值下降，故蝦類死後 pH 值之變化是先升後降的。一般而言，pH 值達 7.7~7.8 時，可視為已經腐敗。

圖 4 顯示：草蝦在 -3°C 貯藏時，其 pH 值之變化較緩慢，在第 7 天仍然低於 7.7。不同的氣體對於 pH 值之影響則無明顯之差異。

(五) 官能檢查

將貯藏之草蝦於開封後，分別對其作視覺、嗅覺和觸覺等之官能檢查，結果如表一所示。

結果顯示： -3°C CO_2 組在貯存二週後，仍有很好的接受性； 5°C Air 組在第 4 天開始，接受性逐日下降，到第 6~7 天已開始腐敗。 5°C CO_2 組在第 7 天仍有不錯的接受性，到第 10 天才開始腐敗。

在官能檢查中發現 CO_2 對草蝦之黑變反應有抑制的效果。貯存到第 3 天， 5°C CO_2 組的草蝦並無任何黑變發生，然 Air 組之頭部已經開始發生黑變了。貯存到第 6 天， CO_2 組之頭部產生輕微的黑變，Air 組則已整尾變黑。在 -3°C 貯存也有相同的現象，唯在 7 天左右才開始發生黑變，約比 5°C 組慢 3 天，其原因可能是低溫使酵素作用變慢所致。

由於影響水產品變敗的因素相當多，吾人無法單就一種鮮度指標來判定其是否變敗。綜合上述各種鮮度指標之結果，對於草蝦以 MA 方法貯存之效果做一歸納如下：在 5°C 貯存時， CO_2

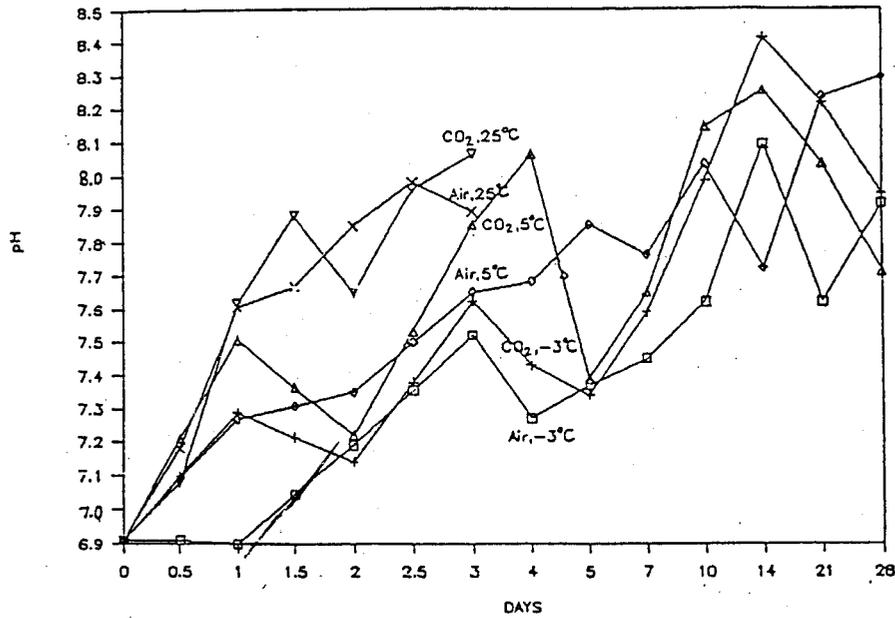


圖 4 氣體修飾保鮮試驗中草蝦 pH 值之變化

Fig. 4 Changes in pH of grass prawn (*P. monodon*) during MA storage.

表 1 氣體修飾法保藏中草蝦鮮度的官能檢查結果

Table 1 Organoleptic test of freshness of grass prawn (*P. monodon*) during MA storage.

Storage day(s)	Air			CO ₂		
	-3 °C	5 °C	25 °C	-3 °C	5 °C	25 °C
0	100 *	100	100	100	100	100
0.5	100	100	50	100	100	60
1	100	95	0	100	100	0
1.5	100	90		100	100	
2	95	80		95	95	
2.5	95	80		95	95	
3	95	75		95	95	
4	95	70		95	90	
5	90	65		95	90	
7	90	55		95	80	
10	90	40		90	70	
14	85	30		90	60	
21	70	0		80	50	
28	70			70	30	

* 100: acceptable; 60: unacceptable; 0: completely spoiled

可使貯存期限增加 3~5 天而達 10 天；在 -3°C 貯存時 CO_2 稍具黑變防止之效果，其貯存期限可達 14 天左右。

二、牡蠣

(一) 體液流失量 (weep loss %)

在一般水產品中，牡蠣本身的水份含量是相當高的，平均約 85 %⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾，其特性之一為：當鮮度不好時，體液的流失量就會增加，尤其是冷凍牡蠣在解凍時，體液流失的情況就更為嚴重⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾，故本試驗乃以體液流失量作為鮮度判定之一種指標。結果示於圖 5。

從圖 5 可知： CO_2 組在第 14 天以前，無論是在 0°C 或 5°C 貯存，其 weep loss 量都比 Air 對照組少，換言之， CO_2 組對 weep loss 之抑制效果較為明顯。

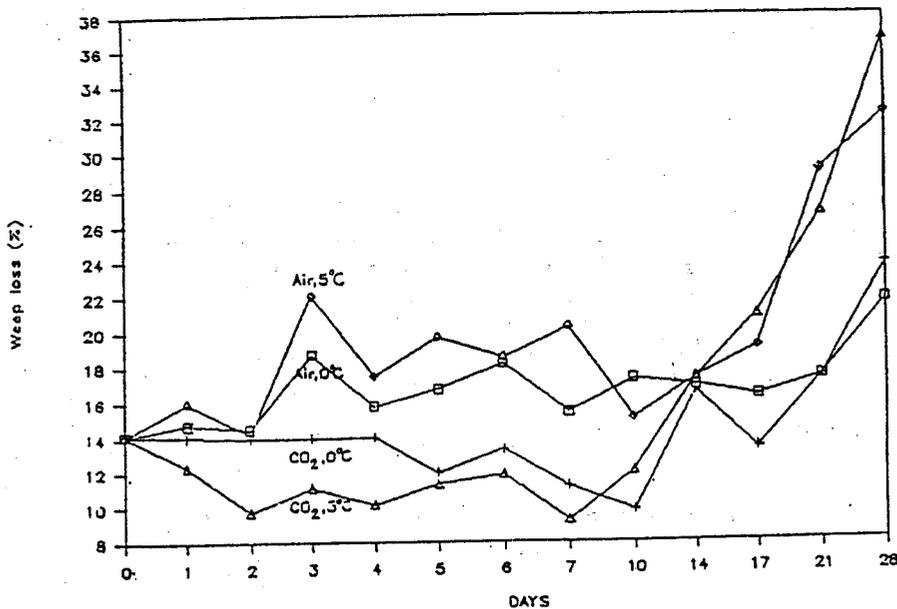


圖 5 氣體修飾保鮮試驗中牡蠣體液流失量之變化

Fig. 5 Changes in weep loss of oyster (*Crassostrea gigas*) during MA storage.

(二) pH

牡蠣體內含有大量的肝醣 (glycogen)，當鮮度下降時，這些肝醣便開始水解而產生一些有機酸，故牡蠣死後其體內 pH 值之變化是逐漸下降的，這種現象與一般的水產品如魚、蝦等剛好相反。熊谷指出牡蠣的 pH 值在 5.9 以上時，其鮮度仍然很好。圖 6 為牡蠣以 MA 貯存時其 pH 值之變化情形。

如以 pH 值 5.9 作為鮮度良否之分界點，由圖 6 可知：以 0°C 貯存的 CO_2 組最好，在第 17 天，其 pH 值仍可維持在 6.09； 5°C 的 Air 組最差，其 pH 值在第 10 天為 6.10。

(三) TTC test

TTC (2, 3, 5-triphenyl tetrazolium chloride) 是一種發色劑，於氧化態時呈現紅色⁽¹⁵⁾。持永等人⁽¹⁶⁾就利用 TTC 之此一特性，發現在貝類的生理組織中，尤其是位於呼吸器官如腮葉，所含的琥珀酸脫氫酵素 (succinate dehydrogenase) 可輕易地將 TTC 作用成還原態。此酵素的活性隨死後時間之增加而降低，貝類之鮮度好時其活性強，鮮度差時活性弱。故建議以 TTC 顏色之變化作為貝類的一種鮮度判定指標。

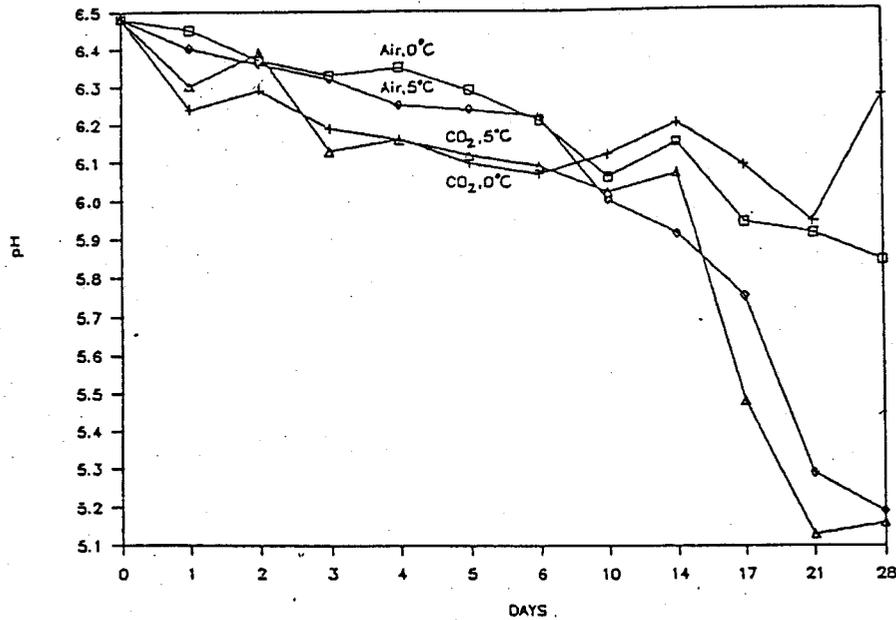


圖 6 氣體修飾保鮮試驗中牡蠣 pH 值之變化

Fig. 6 Changes in pH of oyster (*C. gigas*) during MA storage.

表 2 氣體修飾保鮮試驗中牡蠣鮮度的 TTC 試驗之結果

Table 2 TTC test of freshness of oyster (*C. gigas*) during MA storage.

Storage day(s)	Air		CO ₂	
	0 °C	5 °C	0 °C	5 °C
0	++	++	++	++
1	++	++	++	++
2	++	++	++	++
3	++	++	+	+
4	+	+	+	+
5	+	+	+	+
6	+	+	±	±
7	+	+	±	±
10	+	±	±	-
14	+	±	±	-
17	±	-	-	-
21	-	-	-	-
28	-	-	-	-

* ++: deeply red; +: fairly red; ±: partially red; -: no reaction.

表二顯示牡蠣在MA貯存期間TTC顏色之變化情形。結果顯示：CO₂組的TTC之顏色變化都低於Air對照組，表示CO₂組牡蠣的succinate dehydrogenase之活性較弱，然此一結果與由pH值和weep loss所得者相反，故吾人乃對TTC test作為牡蠣的鮮度指標之正確性存疑。於前述草蝦保鮮試驗得知：CO₂具有抑制黑變之效果，亦即能抑制tyrosinase之活性。TTC test是利用succinate dehydrogenase活性之強弱來判定貝類的鮮度，CO₂可能也會抑制其活性，故以CO₂作為MA保鮮系統中之氣體時，不宜使用TTC test作為牡蠣鮮度之指標。

綜合上述三種鮮度指標之結果可知：在低溫冷藏時，CO₂組牡蠣之貯存期限可達14天，CO₂能顯著地抑制weep loss量，pH值變化較少。TTC test似乎不適用於含CO₂的MA系統中牡蠣鮮度之判定。

摘 要

於MA (modified atmosphere) 系統中，使用100% CO₂在5℃、0℃和-3℃對草蝦和牡蠣分別進行保鮮試驗，結果如下：

1. 草蝦在-3℃的CO₂中貯存時，其微生物受到明顯之抑制，貯存28天後總生菌數仍在10⁷ CFU/g以下。
2. CO₂對酵素似乎有抑制的作用。CO₂組草蝦的黑變程度都比對照組輕微，在5℃時，CO₂組於5天後才發生黑變，對照組則為3天；-3℃時，分別為10天和5天。在牡蠣的試驗中發現TTC test無法反應其鮮度之變化。故CO₂很可能會抑制tyrosinase和succinate dehydrogenase，使其活性失去或降低。
3. CO₂對於pH值之影響與對照組比較，並無明顯之差異。
4. 總而言之，草蝦和牡蠣在100% CO₂和較低溫下冷藏，其保鮮效果較對照的Air組為佳。

謝 辭

本試驗進行期間，承蒙王孟麟先生及本系同仁林旭陽、林志洋、杜中菁和孫海倫等之協助，得以順利完成，在此，謹以最誠摯的心情感謝他們對本試驗的貢獻。

參考文獻

1. Parkin, K. I. and Brown, W. D. (1982). Preservation of seafood with modified atmosphere. In "Chemistry and Biochemistry of Marine Food Products", AVI Publ. Co., 453 - 465.
2. Wang, M. Y. and Brown, W. D. (1983). Effects of elevated CO₂ atmosphere on storage of freshwater crayfish (*Pacifastacus leniusculus*). *J. Food Sci.*, **48**, 158 - 162.
3. Parkin, K. L. and Brown, W. D. (1983). Modified atmosphere storage of dungeness crab (*Cancer magister*). *J. Food Sci.*, **48**, 370 - 374.
4. Parkin, K. L., Wells, M. J., and Brown, W. D. (1981). Modified atmosphere storage of rockfish fillets. *J. Food Sci.*, **47**, 181 - 184.
5. 錢明賽 (1985). MA在蔬果運銷上之運用。食品工業, **17** (7), 40 - 44.
6. Gray, R. J. H., Hoover, D. G., and Muir, A. M. (1983). Attenuation of microbial growth on modified atmosphere-packaged fish. *J. Food Sci.*, **46** (6), 610 - 613.
7. 佐藤照彦 (1972). ホタテガイの鮮度保持試験。第一報。酵素化學的鮮度判定法について(1)。北水試月報, **29** (12), 17 - 25.

8. Lannelongue, M., Finne, G., Hanna, M. O., Nickelson, R., and Vanderzant, G. (1982). Storage characteristics of brown shrimp (*Penaeus aztecus*) stored in retail packages containing CO₂ enriched atmosphere. *J. Food Sci.*, **47**, 911 - 913, 923.
9. Villemure, G., Simard, R. E., and Picard, G. (1986). Bulk storage of cod fillets and gutted cod (*Gadus morhua*) under carbon dioxide atmosphere. *J. Food Sci.*, **51** (2), 317 - 320.
10. Stansby, M. E. (1963). Analytical methods. In "Industrial Fishery Technology", R. E. Krieger Publ. Co., Huntington, NY, 370.
11. Karube, I., Matsuoka, H., Suzuki, S., Watanabe, E., and Toyama, K. (1984). Determination of fish freshness with an enzyme system. *J. Agric. Food Chem.*, **32**, 314 - 319.
12. 吳純衡、馮貢國、陳茂松 (1979)。牡蠣鮮度保持試驗。台灣省水產試驗所試驗報告, **31**, 333 - 344.
13. 鄭溪潭、陳茂松 (1981)。牡蠣凍藏中品質劣化防止之研究。台灣省水產試驗所試驗報告, **31**, 377 - 383.
14. 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。台灣省水產學會刊, **6** (1), 56 - 64.
15. 熊谷義光 (1974)。冷凍食品の製造。食品と科學社, 71.
16. 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, **41** (4), 217 - 222.
17. Ogrydziak, D. M. and Brown, W. D. (1982). Temperature effects in modified-atmosphere storage of seafoods. *Food Technol.*, **36** (5), 86 - 96.
18. Oberlender, V., Hanna, M. O., Miget, R., Vanderzant, C., and Finne, G. (1983). Storage characteristics of fresh swordfish steaks stored in carbon-dioxide-enriched controlled (flow-through) atmospheres. *J. Food Protect.*, **46** (5), 434 - 440.
19. Laysse, M. E. and Matches, R. (1984). Microbiological and chemical changes of spotted shrimp (*Pandalus platyceros*) stored under modified atmospheres. *J. Food Sci.*, **47** (6), 453 - 457.