

魚肉在凍結貯藏中之肉蛋白變性試驗

陳 茂 松

一、前 言

本省地處亞熱帶，天氣燠暖，漁獲物很容易腐敗，因此如何來保藏漁獲物使能盡其用途一點，實與增加漁產同等重要。目前一般所採用之保藏方法（包括製造加工）很多，但大都須改變鮮魚固有之特性或即貯藏性不大，就原料學而言並不適用。唯一能保存鮮魚於長久，而貯藏後尚能使其回復生鮮狀態的方法便是凍結貯藏法。但經本法保藏的魚肉亦難免發生輕微的品質低落現象，如魚肉固有香氣及柔軟性之損失等，此種原因係由於構成魚肉之蛋白質，就中以球蛋白區之纖維狀蛋白質發生變性所致。查動物之肉質含有肉漿蛋白、構造蛋白及基質等三部份，肉漿蛋白係由肌蛋白（Myogen），肌白蛋白（Myoalbumin），球蛋白X（Globulin X）等三種蛋白而成，由構造蛋白所成的筋纖維則係由鹽溶性之 Actomyosin 等，基質為成膠質（Collagen）及彈性硬蛋白（Elastin）而成。魚肉經冷凍後所含之蛋白會發生變性既如上述，此種變性蛋白為屬於構造蛋白質之球蛋白等，而其他非構造蛋白則不發生變性，此種現象在乾燥、鹽藏加工者亦然。筆者曾以沙魚為試料，試驗其在凍結貯藏中之肉漿蛋白之變性亦得如上結果。茲再將數種魚肉在凍結貯藏中之 Actomyosin 變性結果，續做報告如次。

二、試驗材料及方法

試料：供試魚均係購自基隆魚市場，鮮度尚佳，似為死後僵直後期或解僵直後者。所用魚種為：日本灰鰲 *Galeorhinus japonicus* (M.&H.)，吉打龍文鱘 *Rhynchobatus djiddensis* (FORSK)，黑印白眼鰲 *Carcharinus menisorrh* (M.&H.)，正經 *Katsuwonus pelamis* (LINNAEUS) 及尖頭花鱈 *Pneumatophorus tapeinocephalus* (BLEEKER) 等。將上列魚種分別以整體，取臟，切片或絞碎等形狀加以各項處理，並以 -10°C 凍結貯藏之。經一定期間後即予採樣一次以供分析各項成份，所用試料均避免血合肉、皮下脂肪層及粗大纖維質物之混入以期正確。

測定方法：

(1) 鹽溶性 N：秤取試料 5g，加水冷純水 10cc 以 Homogenizer Homogenize 2 分鐘，然後加抽出液（將 5 % NaCl 溶液以 0.02 M NaHCO_3 調整 pH 為 7.0~7.5）85cc，復予 Homogenize 5 分鐘後，用 3,000 r.p.m 遠心分離 20 分鐘，取上澄液 10cc 供測定鹽溶性 N。

(2) Actomyosin N：取上記之上澄液 10cc 於共栓三角瓶中，加水冷純水 90cc，置於 5°C 以下之處，經一夜後將析出的 Actomyosin gel 以遠心分離 20 分鐘，然後將沈澱加少量 0.1N NaOH 溶液溶解後以 Kjeldahl method 測定 N 量。

(3) 溶解度：溶解度係以下式算出之。

$$\text{溶解度} = \frac{\text{鹽溶性 N}}{\text{全 N}} \times 100$$

(4) Actomyosin 之變性度：Actomyosin 之變性度係以下式算出之。

$$\text{變性度} = \frac{\text{凍結前之 Actomyosin N} - \text{凍結後之 Actomyosin N}}{\text{凍結前之 Actomyosin N}} \times 100$$

(5) 揮發性鹽基態 N：依 Edward J. Cohnway 微量擴散法定量之。

四、試驗結果及其考察

1. 鮮度之低下與肉質變化之關係

魚肉之 Actomyosin 含量概因鮮度之低下而次第減少，此種原因由煉製品製造時應選擇新鮮原料一點可以窺知，蓋 Actomyosin 量與煉製品之結着性具有密切之關係。

茲將日本灰鮫肉片（寬 5cm、長 8cm、厚 2cm）與尖頭花鯖整魚體放置於常溫下，任其鮮度變惡，並測定其與肉質變化之關係結果列表如下：

第1表 日本灰鮫之鮮度與肉質之關係

測定項目	放置時間	0 小 時	3.5	22
全	N	3.97%	4.05	4.13
鹽 溶 性	N	2,586mg%	2,547	2,039
Actomyosin	N	371mg%	272	124
溶 解 度		65.14%	62.88	49.37
變 性 度		—	26.68	66.58
揮 發 性 鹽 基 態	N	9,80mg%	21.28	242.20

第2表 尖頭花鯖之鮮度與肉質之關係

測定項目	放置時間	0 小 時	5	24
全	N	3.96%	4.01	4.67
鹽 溶 性	N	2,253mg%	2,208	1,811
Actomyosin	N	493mg%	447	370
溶 解 度		56.89%	55.06	38.78
變 性 度		—	9.33	24.94
揮 發 性 鹽 基 態 氮		17.60mg%	20.77	195.34

供試魚放置時之溫度，前者為 30~31°C，後者為 24~25°C，貯藏後兩者之全 N 含量均有增加，此乃魚肉內之水份蒸發結果，相反地使其他成份百分率包括全 N 增加所致。由上列結果可知：魚肉在新鮮狀態時（V.B—N 含量 20mg % 左右）蛋白之溶解度尚少變化，但腐敗後則減少幾達未貯藏時之五分之一，至 ActomyosinN 之變化則日本灰鮫較尖頭花鯖為大，此點是否由於供試魚之貯藏形態、即肉片與整魚體之不同或魚種相異所致，尚待研究，但肉片與空氣之接觸表面多，除易受細菌分解外且可引起表面乾燥現象，似為促進 Actomyosin 變性原因之一。

2. 凍結貯藏對於肉質之影響

魚類之凍結可分為：急速凍結及緩慢結兩種，急速凍結時肉組織中之水份均成為細小的冰晶凍結，而緩慢凍結時冰晶較大可將肉蛋白壓迫，使蛋白之凝集變性機會增加，然急速凍結者如貯藏溫度時發生變動，則凍魚在外觀上雖無異變，但其冰晶却在反復着融解凍結之過程，亦將促進大形冰晶之形成，因此凍結所起之蛋白質變性殆不可免，茲將日本灰鮫肉在 -10°C 凍結貯藏時之肉質變化列表如下：

第3表 日本灰鮫在凍結貯藏中之肉質變化

貯藏期間		0 天	14	21
測定項目				
全 N		3.97%	3.77	3.91
鹽溶性 N		2,586mg%	2,466	2,471
Actomyosin N		371mg%	229	275
溶解度		65.14%	65.41	63.20
變性度		—	38.27	25.88
揮發性鹽基態 N		9.80mg%	8.12	9.80

日本灰鮫肉經凍結貯藏兩週後其 Actomyosin 即有 33 % 之變性，較西谷等以鱈為試料之試驗結果為低，3週之變性度無顯著變化，可見其變性概以凍結貯藏前期為最。據觀察：變性度大者肉質較硬或成海綿狀而 Drip 量亦多。在本試驗範圍內鮮度並無變化，鹽溶性 N 之變化亦微，其 Actomyosin 之變性與鮮度無關，似純粹由於凍結之影響所致。

3. 凍結魚內臟之有否與肉質之關係

魚體在凍結前有予以取出內臟者，但以大形魚居多，除去內臟之目的為減低腐敗速度及減輕重量，而便於運搬並節約冷凍能力。

鯖魚與鯉魚在習慣上因魚體小的關係處理手續較煩，除加工廠為儲備供加工用途外概不取除內臟冷凍，茲為明瞭取出內臟與否者在 -10°C 貯藏期間之蛋白質變性情形，將試料分為兩區即試料之一予以 Eviscerated 處理而利比較。測定用樣品概由魚體背部採取，雖因採樣部位及個體不同而所得結果有出入，但仍似可看出其變化的趨向，茲將所得結果列於第 4 表及第 5 表。

第4表 正鯉在凍結貯藏中之肉質變化

貯藏期間		0 天	15	34	60	76	91	106	120	148	167	179	190
處理別	測定項目												
Round	溶解度 %	67.40	64.54	64.70	63.52	63.17	59.15	60.18	63.05	61.70	53.95	62.33	61.30
	變性度 %	—	14.25	13.55	20.98	17.52	23.13	21.26	28.74	30.38	32.71	48.83	55.14
	揮發性鹽基態 Nmg%	26.36	28.57	30.00	27.12	30.58	37.80	38.09	40.43	40.11	40.11	46.45	46.17
Eviscerated	溶解度 %	63.84	59.21	62.34	60.05	62.44	56.24	51.70	40.33	56.80	54.93	52.95	57.65
	變性度 %	—	18.66	17.78	18.66	31.78	23.91	26.53	27.40	27.99	32.36	51.90	40.23
	揮發性鹽基態 Nmg%	25.97	27.99	29.43	27.99	32.46	38.95	33.18	40.27	41.08	36.93	46.17	41.84

註：Muscle moisture about 71 %

第5表 尖頭花鱸在凍結貯藏中之肉質變化

貯藏期間		0 天	14	31	43	58	76	88	106
處理別	測定項目								
Round	溶解度 %	45.73	55.35	49.82	51.25	53.28	48.97	47.28	34.69
	變性度 %	—	26.57	30.43	44.42	44.62	22.31	36.11	38.95
	揮發性鹽基態 Nmg%	18.81	19.91	21.64	25.68	—	—	—	—
Eviscerated	溶解度 %	45.73	59.62	51.96	55.58	52.71	48.49	44.24	55.96
	變性度 %	—	29.00	33.21	38.95	55.58	63.69	61.05	55.57
	揮發性鹽基態 Nmg%	17.60	21.27	22.79	23.37	24.53	—	—	—

註：Muscle moisture about 76.5 %

正鯉在貯藏 190 天中之肉質溶解度變化，無論是 Round 區或 Eviscerated 區所呈之值均小，與貯藏前相差均約在 10 % 以內，變性度之變化殆高達 50 %，此點諒與冰箱之溫度未能做有效之控制亦有關（如貯放物品之增加及停電之影響）並使揮發性鹽基態 N 含量增加，品質則日趨惡化。

在本試驗範圍內 Round 與 Eviscerated 之變性度未有顯著之差異，然揮發性鹽基態 N 含量在初期腐敗程度者，該樣品之變性度均在 20 % 以上，又約自第 4 個月起魚體表面即變為褐色並有乾燥現象，變色之原因似為脂肪受氧化所致。

尖頭鯖魚之溶解度，除貯藏初期略升高外即次第減少至原來之 45 % 左右。本種魚之貯藏試驗期間較短，但其變性度之變化則遠較正鯉為速，如再將 Round 與 Eviscerated 區比較則後者為大，即未經取除內臟者其 Actomyosin 變性度較小。

由以上結果得知：魚肉在凍結貯藏中鹽溶性蛋白之量的變化尚少，以 Actomyosin 之變性度為大，故如僅憑藉鹽溶性蛋白量來推斷構造蛋白之變性似嫌不當。

4. 凍結魚添加磷酸鹽或蔗糖與肉質之關係

肉中添加磷酸鹽可提高保水性及結着性，在煉製品加工上應用甚多，而對於凍結肉類則同樣地可增加保水性外尚可抑制肉質在凍結貯藏中變硬，並略可防止蛋白質之變性，至於糖類則對於蛋白質具有安定作用為一般所知。筆者使用黑印白眼鮫之精肉以絞肉機絞碎後分別添加磷酸鹽或蔗糖各 1 %，再經攪拌均勻後用聚乙烯布包覆置於 -10°C 冰箱內凍結貯藏以便觀察其效果，結果如下。

第 6 表 添加磷酸鹽或蔗糖之黑印白眼鮫在凍結貯藏中之肉質變化

處理別 \ 測定項目		貯藏期間			
		14 天	30	48	78
Na ₄ P ₂ O ₇ 添加區	溶解度	83.63%	84.09	84.35	65.64
	Actomyosin N	1,447mg%	1,286	1,447	1,509
	揮發性鹽基態 N	13.27mg%	13.94	14.14	23.27
Na ₅ P ₃ O ₁₀ 添加區	溶解度	86.91%	78.56	89.07	75.31
	Actomyosin N	1,437mg%	1,455	1,658	—
	揮發性鹽基態 N	13.56mg%	14.43	15.29	12.98
蔗糖添加區	溶解度	55.14%	50.61	55.49	56.89
	Actomyosin N	511mg%	219	233	693
	揮發性鹽基態 N	13.85mg%	13.84	15.04	12.98
對照區	溶解度	53.32%	55.03	53.30	55.07
	Actomyosin N	278mg%	234	243	224
	揮發性鹽基態 N	14.43mg%	15.58	16.45	14.72

本試驗於凍結貯藏後第 14 天開始做第一次測定，其數值可供比較添加各該藥品後是否有效（暫不考慮凍結之影響），由上表得知磷酸鹽添加區之溶解度較之其他添加區高達一半，在鹽溶性 N 定量時前者之肉質抽出液均呈乳濁之膠體狀溶液，足見保水性甚強，其他之蔗糖添加區及對照區者則呈透明狀。Actomyosin 含量亦以前者為多，且多達後者約 6 倍，而在貯藏 78 天內除對照區外可稱未有減少，其多寡大體為下列順序。

Na₅P₃O₁₀ 添加區 > Na₄P₂O₇ 添加區 > 蔗糖添加區 > 對照區
惟前者間之相差不大，蔗糖添加區則未得顯著效果。

5. 魚肉經水漂與肉質變化之關係

魚類肌肉中通常含有 1~1.5% 之灰份，此灰份在生理上具有極重要作用，主要構成成份為 K、Na、Ca、Mg、P、S、Cl、Fe 等 8 種元素，其他成份所佔甚微。西谷 (1960) 試驗鰻肉糊之凍結結果確認將原料充份水漂以減低鹽份含量為防止凍結肉糊變性之要點，筆者以吉打龍文鱖 (體重 3.8 Kg) 肉片 (寬 5cm、長 8cm、厚 2cm) 實施下述水漂處理。

第 7 表 吉打龍文鱖之水漂處理

試驗號碼	處 理 情 形
1.	Blank
2.	魚肉 750gr 加水 800cc 輕輕攪拌 5 分鐘，然後將肉取出 1/3 稍予脫水後供試。
3.	將 (2) 之殘肉取上另放其他容器內加水 600cc，輕輕攪拌 5 分鐘後換水同樣操作一次，然後將肉取出 1/2 稍予脫水後供試。
4.	將 (3) 之殘肉取上另放其他容器內加水 400cc，輕輕攪拌 5 分鐘後換水同樣操作一次，然後將肉全部取出稍予脫水後供試。

註：用水 Temp. 為 20.2°C

水漂後之肉片分別予以各項測定，結果如下：

第 8 表 吉打龍文鱖肉片經水漂後之成份變化

試驗號碼	水漂次數	水 份	全 N	鹽溶性 N	Actomyosin N	溶 解 度	變 性 度	揮發性鹽基態 N
		%	%	mg%	mg%	%	%	mg%
1	0	78.57	4.21	2566	386	60.95	—	12.70
2	1	79.18	3.98	2280	358	57.29	7.25	10.90
3	3	79.66	3.99	2166	344	54.28	10.88	9.52
4	5	79.49	3.91	2100	324	53.71	16.06	8.08

上表內未有無機物含量之測定誠為憾事，但據西谷等試驗結果經水漂六次後灰份可減少達 70 % 得供推定之參考。水漂後水溶性蛋白及無機物皆可減少，但 Actomyosin 亦減少之原因則屬不明。

使用上述各種經水漂之吉打龍文鱖肉片予以絞肉機絞碎後於 -10°C 凍結貯藏，並測定肉質之變化結果如第 9 表：

第 9 表 經水漂之吉打龍文鱖肉片在凍結藏中之肉質變化

貯 藏 期 間		0	33	65	91
試驗號碼	測 定 項 目				
1	鹽 溶 性 N mg %	2,566	2,122	2,397	2,433
	溶 解 度 %	6,095	47.14	51.57	54.80
	Actomyosin N mg %	386	150	115	153
	變 性 度 %	—	63.73	70.20	60.36
2	鹽 溶 性 N mg %	2,280	2,251	2,187	2,160
	溶 解 度 %	57.29	52.59	51.82	50.47
	Actomyosin N mg %	358	164	129	176
	變 性 度 %	—	54.19	63.97	50.84

3	鹽 溶 性 Nmg %	2,166	2,085	2,037	2,030
	溶 解 度 %	54.28	52.00	51.70	51.57
	Actomyosin Nmg %	32.4	178	137	165
	變 性 度 %	—	48.26	60.17	52.03
4	鹽 溶 性 Nmg %	2,100	2,003	1,974	1,948
	溶 解 度 %	53.71	48.49	48.74	51.13
	Actomyosin Nmg %	324	196	156	165
	變 性 度 %	—	39.51	51.85	49.07

水漂操作為保持凍結肉糊品質之必要過程，此由上表結果可得證明，蓋肉糊經水漂之次數愈多則在凍結貯藏中所含 Actomyosin 之減低愈小，如在不影響肉質鮮度之下將水漂次數及時間增多，則其效果當更可觀，此種效果似由於水漂結果水溶性蛋白流出，相對地使 Actomyosin 含量百分率增加，同時亦因鹽份減少致受鹽析 (Salting out) 之影響較小，使蛋白質較難變性所致。據西谷試驗將鹽類添加於鱈魚肉，經凍結貯藏後其 Actomyosin 之減少甚速足資證明，但佃以石首魚及鯖魚試驗之結果則得相反之結果，故將蛋白質之變性完全歸於鹽類之作用似為武斷，是否另有其他因素之關係則尚須待研究。

四、結 論

本試驗目的為探討魚肉在凍結貯藏中促使蛋白質變性之幾種要素及做初步的抑制方法試驗，魚肉在常溫放置或凍結時，其肉蛋白會遭受種種影響並隨着貯藏期間之增長而失却鮮肉性，為避免此種現象必須做到凍結原料魚肉之迅速處理，俾利保持其鮮肉性。本試驗結果，日本灰鰾肉片及鯖魚 (Round) 之揮發性鹽基態 N 含量分別在 242 及 195mg % 時，前者之 Actomyosin 變性度幾達 70 %、後者亦有 25 %，變性之多寡似與魚種有關外其處理過程及貯藏形態諒亦有關，然鮮度之良否影響變性，較之純粹起於凍結影響之變性為速。

各種魚肉之 Actomyosin 在冷凍貯藏中之變化殆以貯藏前期為最，雖隨着貯藏日數之增加而益形減少，但其減少幅度均較前期者為小。溶解度在凍結貯藏期間之變化則較少，以正經為例，貯藏 190 天者僅減少約 10 % 以下，鯖魚部份則先為增加而後趨於減少，但減少並不多。

正經與尖頭花鯖之貯藏形態即 Round 與 Eviscerated 之不同在凍結貯藏中之肉質變化差異，本試驗內未得顯著結果，但尖頭花鯖部份則以 Eviscerated 區之變性度為略大。就揮發性鹽基態 N 含量而言，凡已達初期腐敗階段者其變性度皆在 20 % 以上。

黑印白眼鰾肉糊中添加 1% 磷酸鹽 (Na_4PO_7 , $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) 可提高其保水性並可減低 Actomyosin 之變性，然蔗糖添加區則未得顯著效果，關於以上添加物之適當添加量及其對象，似須再做有系統之試驗始能明瞭。

吉他龍文鰾肉片可隨着水漂次數之增多，在凍結貯藏中其 Actomysin 之變化愈少，此為水漂結果因水溶性蛋白及灰份減少致使 Actomyosin N 相對地增加，如供凍結之魚肉原料能於水漂後再併用磷酸鹽之添加，則抑制肉蛋白之變性當可獲得更佳成績。

五、附 識

本試驗承蒙鄧所長火土鼓勵及賴主任永順指教謹致謝忱，海事專校學生陳幸臣及鄭森雄兩君予以協助部份分析，並此鳴謝。

參 考 文 獻

1. 賴永順、陳茂松：臺灣省水產試驗所報告 1963, No. 8, pp. 31~48.
2. P.L. Sawant. N.G. Magar: J. Food Sci. 26, 3, 1661 [冷凍 37 (413) 譯載].
3. 西元諄一：鹿兒島大學水產學部紀要 1962, 11 (1) pp. 41~64.
4. 德永全良、德永俊夫：北海道區水產研究所研究報告 1961 No. 23 pp. 67~75.
5. 山本常治：日本海區水產研究所研究報告 1962, No.10, pp. 83~90.
6. 西谷喬助外 6 名：北水試月報 1960, (17) 9, pp. 35~46.
7. 佃信夫、野口榮三郎：日本海區水產研究所研究報告 1959, No. 5, pp. 149~156.