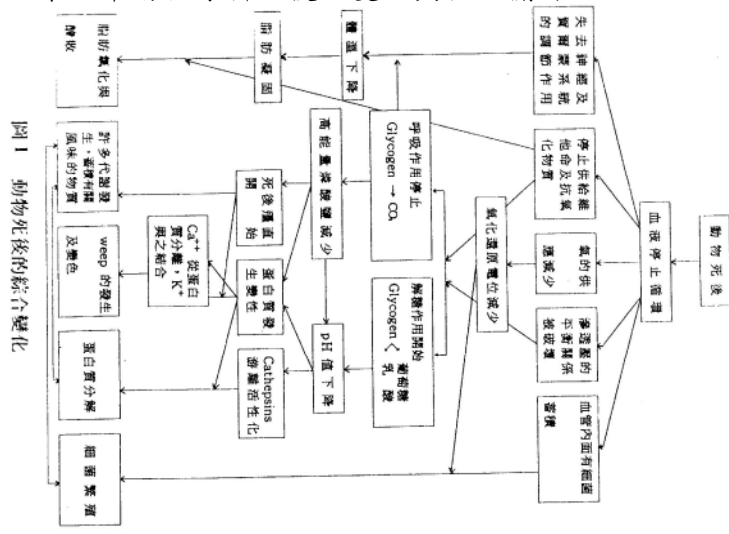


第六章動物原料死後之變化與低溫關係



第一節 動物死亡後的解糖作用與變化之關係

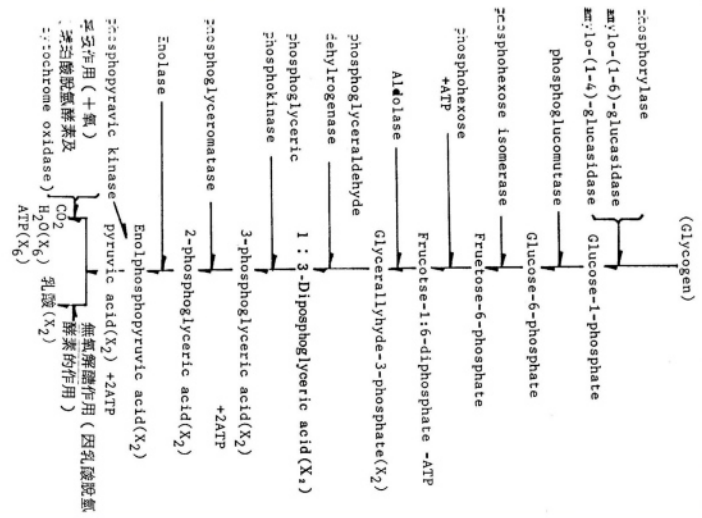
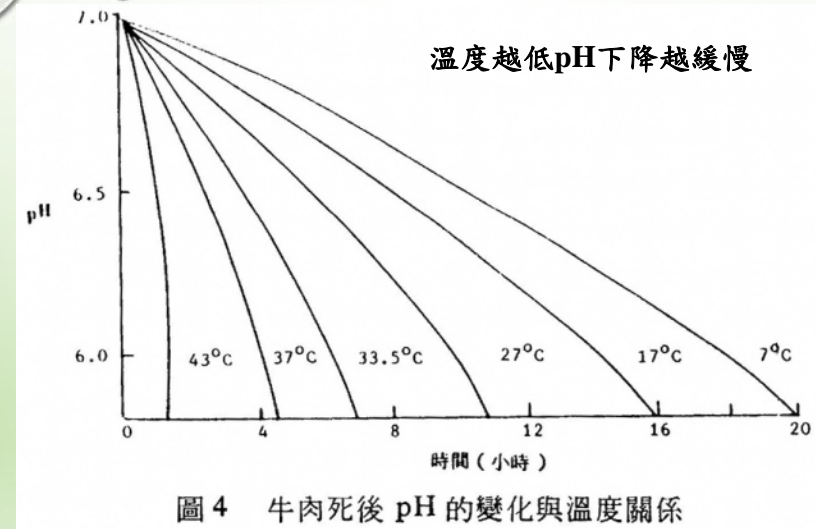
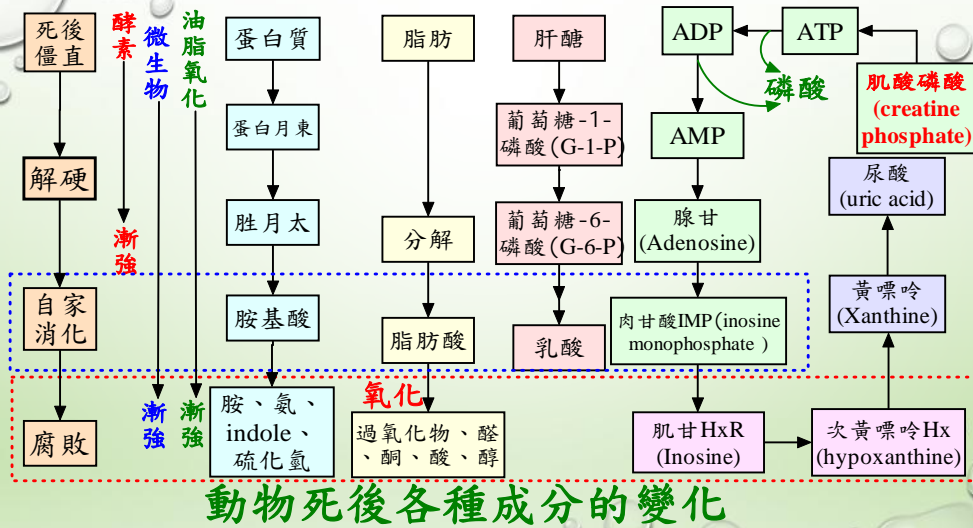


圖2 動物肌肉的呼吸性與嫌氣性解糖作用

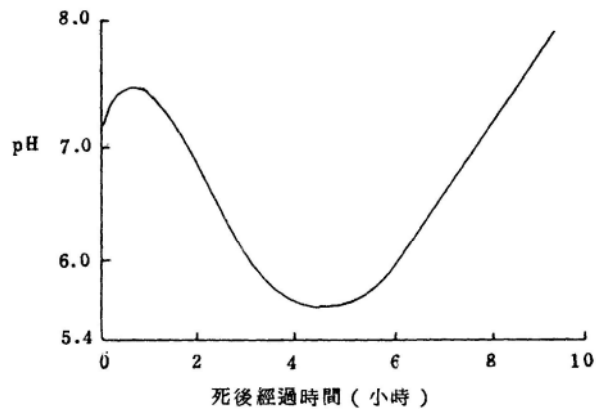
- 動物死後分成三階段，亦即(1)死後硬直(rigor mortis)、(2)自家消化(autolysis)、(3)腐敗(putrefaction)
1. 動物鮮活的狀態是外觀不變，呼吸作用正常，肌肉細胞完好有彈性。肌肉之肌酸磷酸(creatine phosphate)、ATP含量不變。細胞中酵素系統正常運作與細菌等微生物並存形成共生狀態。
 2. 動物硬直初期呼吸停止，屠體外觀不變，肌肉細胞完好、富彈性，pH值開始下降、肌酸磷酸漸消失、ATP緩慢分解，肉質鮮度良好。硬直中，外觀不變，當肌肉pH值下降至4.5時，CP與ATP消耗殆盡，肌肉鬆弛彈性消失。
 3. 進入熟成期，肌肉柔軟、蛋白質被分解、胺基酸量增加、肉甘酸(IMP)含量大增、風味良好。
 4. 進入腐敗期，細胞中酵素繼續進行代謝水解外，細菌大量增殖並分泌酵素進行分解，HxR和Hx等腐敗產物含量大幅上升，肉質、風味不佳。

表1 正常肌肉的死後變化與 pH 關係

pH	
7.4	無乳酸或僅有最小量
(7.6)	因重碳酸鹽放出 CO ₂ ，故外觀上 pH 上升。
↓	由於 CP → C + P 的關係 pH 開始下降。
6.5	ATP-ase 開始作用，使 ATP 分解促使 pH 下降，CP 減為最初的30%下。
↓	
6.4	肌肉因刺激而收縮，膜成為全透性。
↓	電氣抵抗減弱，解糖作用速度增高，乳酸生成量更多，pH 更易下降。
6.3	死後僵直開始，ATP 減為最初的80%以下。
↓	
5.6	死後僵直最盛期，解糖作用轉弱。
↓	
5.4	解糖作用被阻止，糖源為最初的20%。
↓	
6.2	細菌的作用產生氨，胺類等鹼性物質
↓	使 pH 愈趨向鹼性
pH呈鹼性	



動物死後pH下降原因為乳酸、磷酸蓄積造成
pH回升原因為後續微生物作用之故



第二節 死後僵直

一、鮮度與死後僵直

魚類死後僵直時間最短

表 2 不同動物死後僵直達到最高潮所需時間

動 物 別	死 後 經 過 時 間
魚	1~ 4小時
鳥	6~12
牛	12~24
豬	72

表 3 不同魚種死後僵直開始時間的差異

魚	種	別	死後到僵直開始時間
	鯖		死後不久即開始
	鯷		2 小時
	鱈		4~6小時
鮐		鰈	10小時

紅肉魚的僵直時間較白肉魚短

9

表 5 魚體體溫與死後僵直開始及持續時間的關係

魚 體 溫 度 (°C)	僵	直
	開始時間	持續時間
35	3~10分鐘	30~40分鐘
15	2小時	10~20小時
10	4小時	36小時
5	16小時	2~2.5天
-1	3.5天	3~4天

魚體體溫越低，魚的僵直時間越長

11

二、低溫與死後僵直

表 4 溫度與魚死後僵直持續時間的關係

溫 度 (°C)	僵 直 持 續 時 間
30	70分鐘
17	30~34小時
3	3~4天

溫度越低，魚的僵直時間越長

10

表 7. 不同魚種死後僵直的發生時間與期間

種類	狀態	溫度 (°C)	死亡至僵直發生時間(小時)	死亡至解僵時間(小時)
鱈魚 (<i>Gadus morhua</i>)	緊迫	0	2~8	20~65
	緊迫	10~12	1	20~30
	緊迫	30	0.5	1~2
	無緊迫	0	14~15	72~96
石斑 (<i>Epinephelus malabaricus</i>)	無緊迫	2	2	18
奧利亞吳郭魚 (<i>Areochromis aureus</i>)	緊迫	0	1	
	無緊迫	0	6	
吳郭魚 (<i>Tilapia mossambica</i>) 小型 60g	無緊迫	0~2	2~9	26.5
懷氏長尾鱈 (<i>Macrourus whitson</i>)	緊迫	0	<1	35~55
鰵魚 (<i>Anchovy</i> ; <i>Engraulis anchoita</i>)	緊迫	0	20~30	18
鱈魚 (<i>Pleuronectes platessa</i>)	緊迫	0	7~11	54~55
黑鱈 (<i>Pollachius virens</i>)	緊迫	0	18	110
紅魚 (Redfish; <i>Sebastes</i> spp. 平鰭屬)	緊迫	0	22	120
牙鱈 (<i>Paralichthys olivaceus</i>)		0	3	>72
		5	12	>72
		10	6	72
		15	6	48
鯉魚 (<i>Cyprinus carpio</i>)		20	6	24
		0	8	
		10	60	
		20	16	
	緊迫	0	1	
	無緊迫	0	6	

資料來源: Hwang *et al.*, 1991; Iwamoto *et al.*, 1987; Korhonen *et al.*, 1990; Nakayama *et al.*, 1992; Nazir and Magar, 1963; Partmann, 1965; Pawar and Magar, 1965; Stroud, 1969; Trucco *et al.*, 1982.

牛在死後24小時左右進入僵直狀態，持續約10日。魚類因種類、宰殺前的生理條件、貯藏條件(溫濕度等)的不同而差異很大，僵直的發生從死後數分鐘至數十小時，持續時間從數小時至1日左右。洄游魚類又比底棲魚類及漁獲時掙扎死亡又比無掙扎瞬間致死更快發生後僵直。

僵直中的魚體是完全僵硬的，魚片的採肉率會很差及龜裂。如果僵直前就切除骨架的魚片就能自行收縮，因而隨著僵直的發生魚片會變短，血合肉收縮可達52%，而普通肉達原長度的15%。如僵直之前就煮魚，質地變成很軟、有些糊狀般，反之如煮僵直中的魚，其質地硬但不乾澀，而僵直後的魚會變得緊實、多汁且有彈性。

12

三、死後僵直熱

動物死後僵直熱產生原因

(1)ATP分解(2)解糖作用。

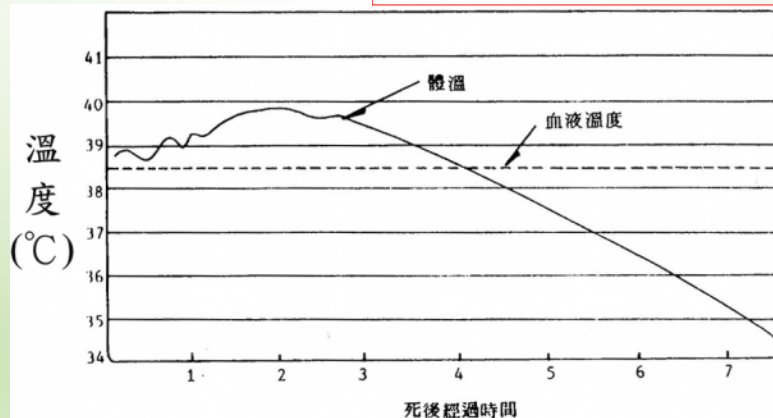


圖 5 僵直熱所造成的體溫上昇

13

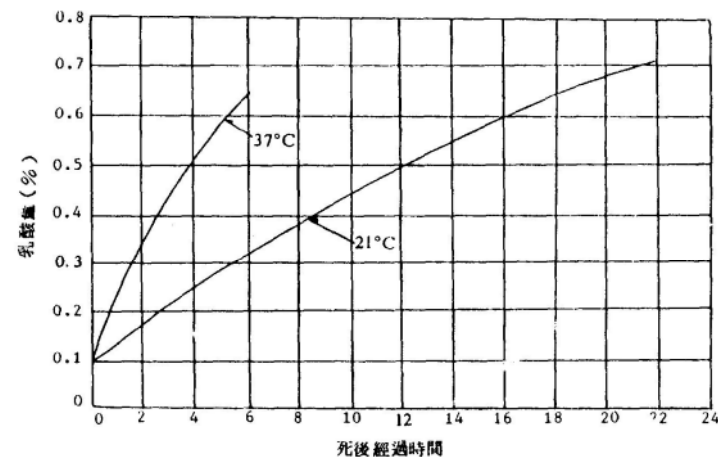


圖 6 體溫與乳酸生成速度的關係

魚體體溫越高，魚體中乳酸蓄積的速度越快

15

計算牛肉1克，在解糖作用下所造成體溫上升的數值？

牛肉中肝醣的含有率	1 %
肝醣→乳酸時的發熱量	240cal/g
牛肉的比熱	0.85cal/g°C
牛肉 1 克的發熱量	$240 \times 0.01 = 2.4\text{cal/g}$
牛肉 1 克的溫度上昇度數	$2.4 \div 0.85 = 2.8^\circ\text{C/g}$

故，牛肉1克，肝醣經解糖作用，全部轉成乳酸後，牛肉體溫上升2.8°C。

14

四、死後僵直肌肉的強弱

表13-3 紅色肉與白色肉的比較

項目	紅 (第I型)	白 (第II型)
纖維相對大小	小	大
收縮模式	慢 (slow twitch)	快 (fast twitch, 約快 5 倍)
血管化 (增生)	多	少
粒線體	多	少
肌紅素	多	少
主要能源	脂肪細胞	肝醣
ATP 的主要來源	脂肪酸氧化	糖解作用

(引用自 Mathew 等, 2000)

紅色肉適於持久性活動如洄游性魚類，白色肉適於短暫性劇烈的運動如底棲性魚類。白纖維為主肌肉，其低溫收縮性比紅纖維者為低。

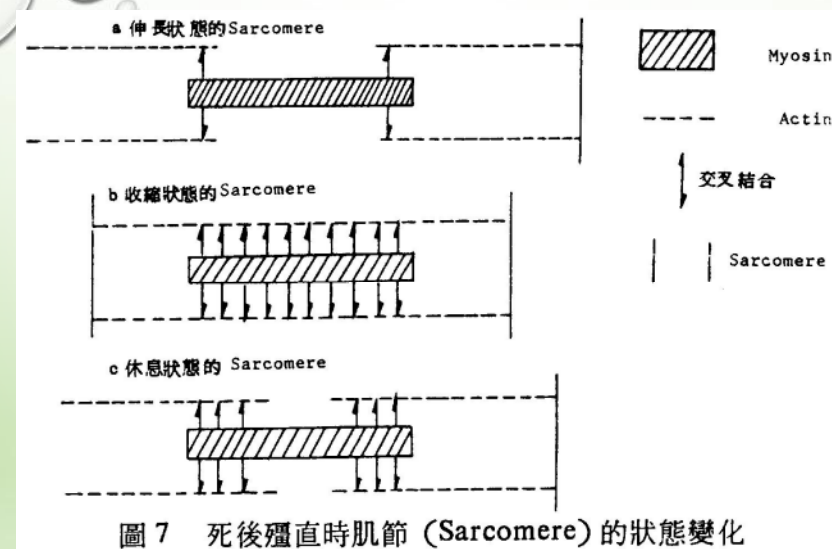
16

肉類蛋白質的種類

一般所謂肉類是指動物的骨骼肌，以牛、豬、羊、雞、鴨肉等最為重要，其蛋白質約占 18~20%。肉類中的蛋白質可分為肌原纖維(myofibril)蛋白質、肌漿(sarcoplasma)蛋白質和基質(stroma)蛋白質。這三類蛋白質在溶解性質上存在著顯著的差別，採用水或低離子強度的緩衝溶液（0.15 mol/L 或更低濃度）能將肌漿蛋白質萃取出來，即屬於水溶性蛋白。萃取肌原纖維蛋白質則需要更高濃度的鹽溶液，此部分為鹽溶性蛋白。而基質蛋白質則是屬於不溶性蛋白。

肌原纖維蛋白質（亦稱為肌肉的結構蛋白質），包括肌凝蛋白(myosin 即肌球蛋白)、肌動蛋白(actin, 即肌纖蛋白)、肌動凝蛋白(actomyosin, 即肌纖球蛋白)和原肌球蛋白(tropomyosin, 又稱旋光肌凝蛋白)等，這些蛋白質占肌肉蛋白質總量的 51~53%。其中，肌凝蛋白溶於鹽溶液，其變性開始溫度是 30°C，肌凝蛋白占肌原纖維蛋白質的 55%，是肉中含量最多的一種蛋白質。在屠宰後的熟成過程中，肌凝蛋白與肌動蛋白結合成肌動凝蛋白，肌動凝蛋白溶於鹽溶液中，其變性凝固的溫度是 45~50°C。由於肌原纖維蛋白質溶於一定濃度的鹽溶液，所以也稱鹽溶性肌肉蛋白質。

17



19

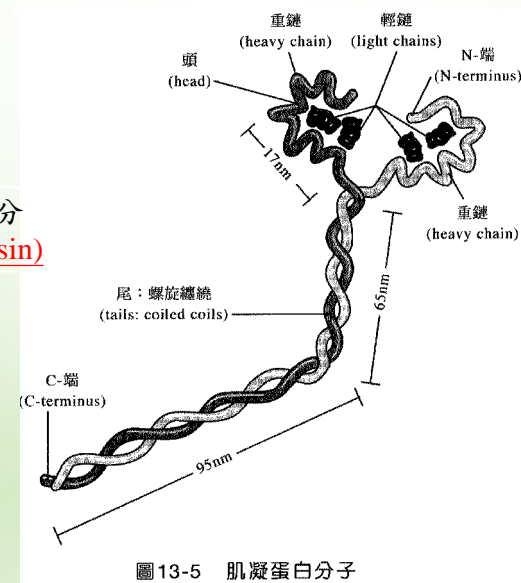
肌漿蛋白質主要有肌溶蛋白(myogen)和球蛋白 X (globulin X)兩大類，占肌肉蛋白質總量的 20~30%。肌溶蛋白溶於水，在 55~65°C 變性凝固；球蛋白 X 溶於鹽溶液，在 50°C 時變性凝固。此外，肌漿蛋白質中還包括有少量的使肌肉呈現紅色的肌紅蛋白(myoglobin)。

基質蛋白質主要有膠原蛋白和彈性蛋白，都屬於硬蛋白類(scleroproteins)，不溶於水和鹽溶液。膠原蛋白在肌肉中約占 2%，其餘部分存在於動物的筋、腱、皮、血管和軟骨之中，在肉蛋白的功能性質中扮演重要作用。

膠原蛋白中含有豐富的羧脯胺酸(10%)和脯胺酸，甘胺酸含量更豐富（約 33%），還含有羧離胺酸，幾乎不含色胺酸。這種特殊的胺基酸組成是膠原蛋白特殊結構的重要基礎，現已發現，I 型膠原（一種膠原蛋白次單元）中 96% 的胜肽鏈片段都是由 Gly-Pro-Hyp 三聯體重複順序組成，其中 Pro 為脯胺酸，而 Hyp 為羧脯胺酸。

18

粗纖維的主要成分為**肌凝蛋白(myosin)**

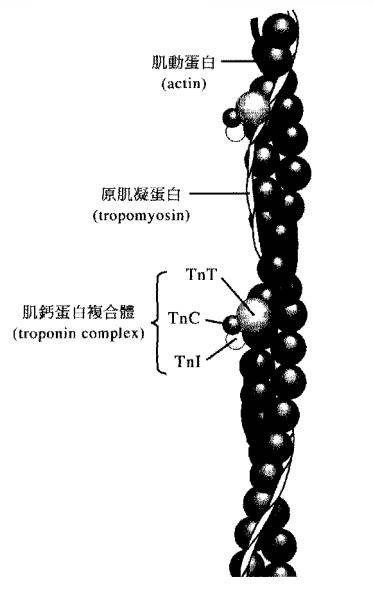


20

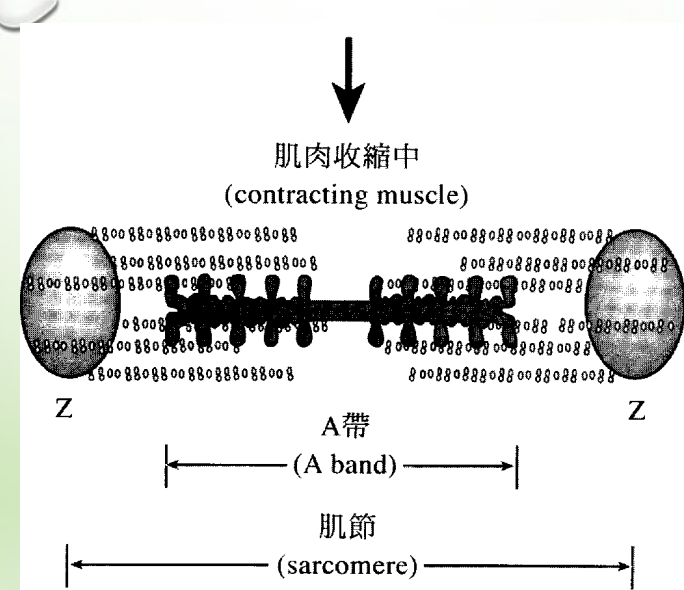
細纖維主要蛋白

纖維狀肌動蛋白

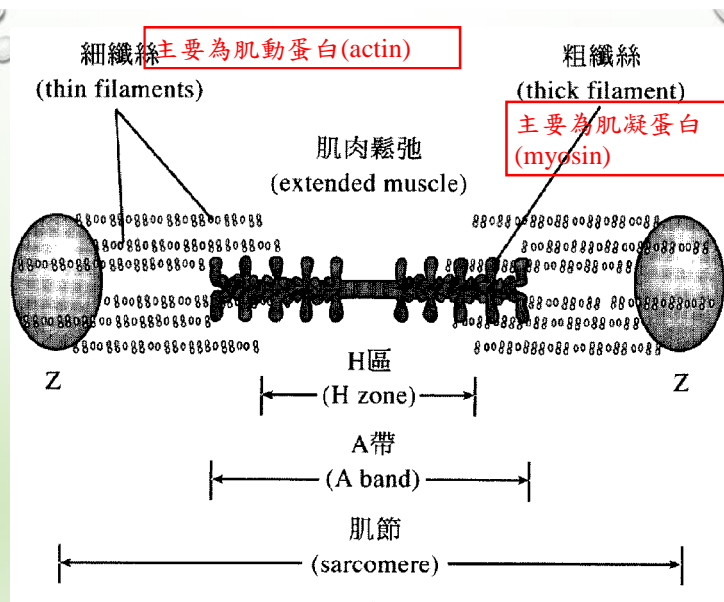
(fibrous actin)與其他蛋白質結合成橫紋肌中細纖維的部分蛋白質



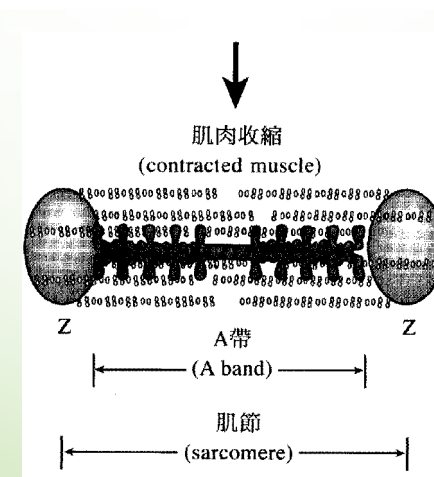
21



23

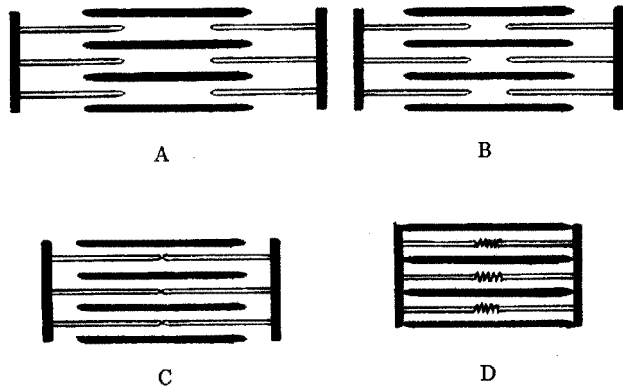


22



24

肌肉的鬆弛與收縮。肌肉收縮的滑動纖維模型，當肌凝蛋白的頭部將肌動蛋白絲往肌節中心拉時就會引起橫紋肌的收縮。



A：伸長狀態

B：休息狀態

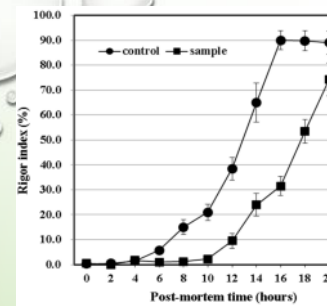
C, D：不同程度之收縮狀態

D 中之鋸齒狀：細纖維摺疊部分

圖 15-10 肌節中粗、細纖維附著於 Z 帶之收縮狀態

(引用自：Huxley 和 Hanson, 1957)

25



鱖魚死後僵直指數之變化

依據僵直指數將魚類僵直分幾個階段：僵直前的無僵硬階段(僵直指數<10%)、死後的完全僵硬階段(僵直指數約90%)和僵直後階段(僵直指數<10%)。大西洋鮭魚肌肉的ATP含量從7.25 $\mu\text{mole/g}$ 降至死後僵直中的0.14 $\mu\text{mole/g}$ ，鱈魚(plaice)達100%僵直指數時的ATP降為<1 $\mu\text{mole/g}$ 的結果一致。大西洋鮭魚在僵直前、僵直中和僵直後階段的 K值分別從 0.7% 升至 10.6%、再升至41.1%。

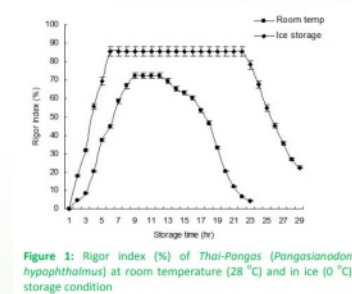
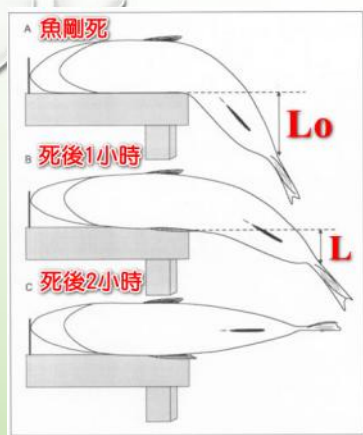


Figure 1: Rigor index (%) of Thai-Pangas (*Pangasianodon hypophthalmus*) at room temperature (28 °C) and in ice (0 °C) storage condition

鱖魚(Catfish)冰藏及28°C貯藏過程中僵直指數之變化

27



僵直指數(rigor index)可用來確定魚類的死後僵直情形。將整條魚的上半段放置平台上，下半段尾部懸吊離開邊緣，每隔一定的時間測量尾鰭基部與檯面之間的垂直距離(L)，僵直指數(%) = $[(L_0 - L)/L_0] \times 100\%$ ，其中 L_0 是死後立即測量的值， L 值為不同時間後的值。

大西洋鮭(*Salmo salar*)的僵直指數和ATP降解結果一致，即大西洋鮭魚死後8小時開始僵直，24~30小時後達最高值，60~70小時後僵直完全解除。

26

五、死後僵直的發生原因

1. 動物於活體狀態下，肌肉之粗纖維與細纖維因有能量補充，可以進行肌肉之收縮與鬆弛。
2. 當動物死亡後，肌酸磷酸CP(creatine phosphate)逐漸減少甚至消失，導致ATP無法復原、消失殆盡。
3. 肌動凝蛋白(actomyosin)維持在收縮狀態，無法鬆弛，造成肌肉呈堅硬狀態。
4. 受蛋白酶作用Z-線破壞，肌肉軟化、風味良好，進入自家消化(熟成)階段。
5. 冷凍肉製程中，若尚未經過僵直期，於解凍過程易產生解凍僵直現象。

28

第三節 自家消化

蛋白質變性讓肌肉易受酵素作用

一、自家消化中蛋白質的變性與分解

表 6 最終 pH 值對豬肉纖維蛋白質抽出率的影響

筋 肉 名	最終 pH 值 (6.5~7.2)			最終 pH 值 (5.3~5.6)		
	凍 結	凍 乾	結 燥	凍 結	凍 乾	結 燥
L. dorsi	91	85		53	41	
Psoas	80	68		49	40	
Biceps femoris	88	75		55	46	
Semimembranosus	85	77		54	46	

最終pH越低蛋白質抽出率低，易造成蛋白質變性。

29

自家消化(Autolysis)

組織蛋白酶(cathepsins)D與L為魚類組織中自家消化降解的主要酵素。組織蛋白酶屬酸性蛋白酶，通常存在於溶菌體(lysosomes)，在活的組織中，認為溶菌體蛋白酶是負責受傷部位處的蛋白質分解，因而組織蛋白酶在活的組織的大多數部位都是無活性的，當僵直後肌肉受到物理損傷或被凍結與解凍，酵素就被釋出進入細胞液中。比目魚(flounder)的組織蛋白酶D，在pH 3~8範圍具有活性，最大活性靠近pH 4.0。鮭魚之組織蛋白酶L在中性也有很高的酵素活性。

鈣蛋白酶(calpains)或鈣活化因子(calcium activated factor; CAF)，屬於細胞內的內切胜肽酶，可水解肌原纖維(myofibril)的Z-線蛋白質而與魚類肌肉的自家消化有關，在鯉魚(carp)、吳郭魚(tilapia)與蝦(shrimp)、鯖魚(tuna)、黃花魚(croaker)、嘉鱚(seabream)與鱒魚(trout)的肌肉組織中都鑑定出鈣蛋白酶。

冷藏鱒魚、大西洋鱈(Atlantic cod)、大蝦(prawn)的組織軟化可能與膠原蛋白酶(Collagenases)有關。

腹部肌肉軟化可能與消化酵素(胃蛋白酶、胰蛋白酶、胰凝乳蛋白酶等)活性有關。

31

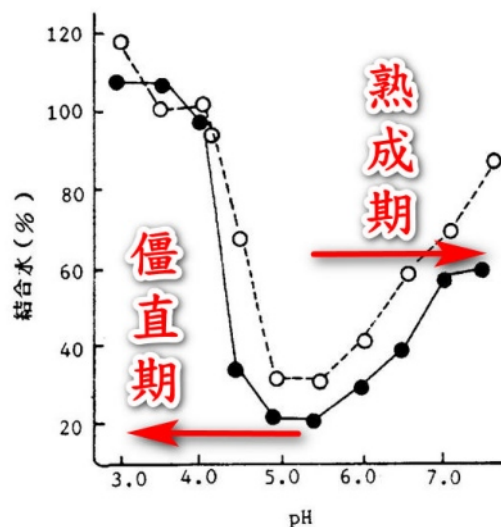


圖 8 熟成中牛肉的 pH 與水和性關係

當肌肉到達僵直期，pH最低，結合水的能力也最低，此時之pH為接近蛋白質的等電點(PI)。熟成後pH漸漸增加，結合水能力也漸漸提升。

30

海水魚凍藏中的自家消化



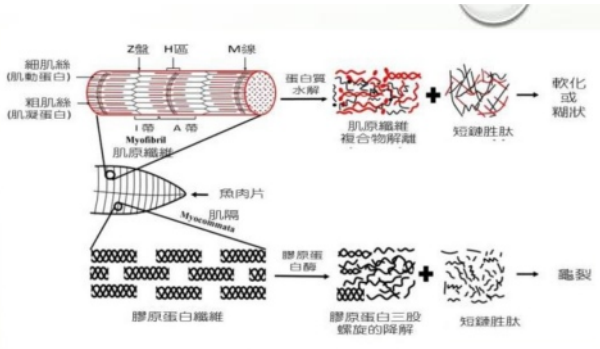
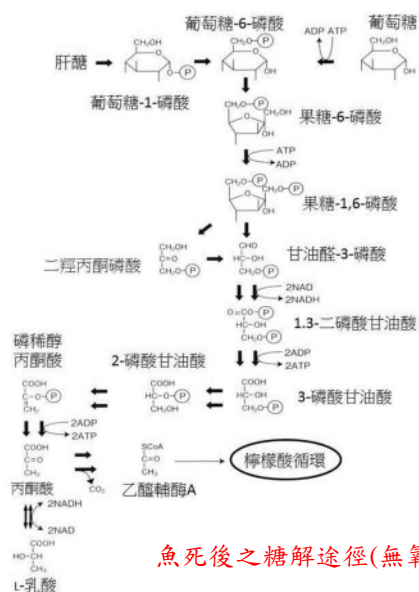
氧化三甲胺(trimethylamine oxide; TMAO) → 氧化三甲胺酶(TMAO-ase)或稱為
氧化三甲胺脫甲基酶(TMAO demethylase)

→ 二甲胺(dimethylamine; DMA)和甲醛(formaldehyde, FA)

TMAO-ase存在於鱈魚家族(cod family)，多屬於膜結合型(membrane-bound)酵素，當組織膜被凍結或人工使用界面劑的溶化而破壞時，變得最具活性。血合(紅色)肉中的活性大於白色肉。冷凍狗鱈肌肉的軟化和甲醛的生成量有關，凍藏溫度越高則甲醛的生成速率愈大。魚肉的軟化受到凍結前的不當處理與凍藏期間的溫度跳動而促進。

鯊魚(sharks)和魷魚(rays)肉在捕撈後不久就聞到一股氨氣味，乃內源性尿素酶(urease)催化尿素的水解： $(\text{CH}_3)_3\text{NO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2$ 。

32



魚死後處置及貯藏期間海產動物肌肉蛋白質水解中的蛋白酶作用。改自 Singh and Benjakul (2018)。

33

表 5. 於死後肌肉中組織蛋白酶引起肌原纖維蛋白質的降解(Ahmed *et al.*, 2015)

蛋白酶	水解條件	蛋白質變化	文獻
鯉魚組織蛋白酶 L	鯉魚肌原纖維(pH 5.0~7.0 ; 37°C ; 20 小時)	肌凝蛋白、 α -輔肌動蛋白與肌鈣蛋白 T 及 I 等的降解	(1)
商業組織蛋白酶 B 及 L	鱸魚肌原纖維(pH 5.5 ; 25°C ; 22 小時)	肌凝蛋白重鏈的崩解；肌鈣蛋白 T、原肌凝蛋白、結蛋白及肌動蛋白等的水解	(2)
鯉魚組織蛋白酶 D	鯉魚肌原纖維(pH 4.5 ; 5°C ; 2 日)	肌凝蛋白、肌動蛋白、原肌凝蛋白等的水解	(3)
鯖魚組織蛋白酶 L、L-類似及 B	類似死後的各種條件	肌動蛋白及肌凝蛋白的切斷	(4)
豬組織蛋白酶 D	豬肌原纖維(pH 5.5 ; 37°C ; 120 分鐘)	肌凝蛋白重鏈及聯結蛋白的降解；肌動蛋白、原肌凝蛋白、肌鈣蛋白 T 及 I、肌凝蛋白輕鏈等的限制水解	(5)
鮭魚組織蛋白酶 L	鯉魚肌原纖維斷片(pH 6.5 ; 20°C ; 60 分鐘)	肌聯蛋白、伴肌動蛋白、肌凝蛋白、膠原蛋白、 α -輔肌動蛋白與肌鈣蛋白 T 及 I 等的水解	(6)
鮭魚組織蛋白酶 B	鯉魚肌原纖維斷片(pH 6.5 ; 20°C)	聯結蛋白、伴肌動蛋白及肌凝蛋白等的切斷	(6)
兔肌肉組織蛋白酶 L	兔肌肉肌原纖維	肌凝蛋白重鏈、 α -輔肌動蛋白與肌鈣蛋白 T 及 I 等的降解	(7)

文獻：(1) Ogata *et al.* (1998) , (2) Ladrat *et al.* (2003) , (3) Nielsen and Nielsen (2001) , (4) Jiang *et al.* (1996) , (5) Zeece *et al.* (1986) , (6) Yamashita and Konagaya (1991) , (7) Matsukura *et al.* (1981) 。

35

表 9、冷藏魚中自家消化的變化整理

酵素	基質	遭遇的變化	預防/抑制
糖酵解酶 (glycolytic enzymes)	肝醣	乳酸產生，組織 pH 降低，肌肉的保水力降低；溫度升高時，硬直會造成龜裂(gaping)	實際上盡可能將魚在 0°C 附近的溫度通過硬直期；須避免硬直前的緊迫
自家消化酵素(autolytic enzymes)，涉及核苷酸的降解)	ATP ADP AMP IMP	新鮮魚風味消失，次黃嘌呤的苦味逐漸產生(後期階段)	同上 處置不當或擠壓會加速裂解
組織蛋白酶 (cathepsins)	蛋白質 胜肽	組織軟化而無法或不易加工處理	在貯藏期間與卸貨時處置粗暴
胰蛋白酶(trypsin)、胰凝乳蛋白酶(chymotrypsin)、羧基肽酶(carboxypeptidases)	蛋白質 胜肽	中上層魚內臟腔的自家消化(腹部破裂)	凍結/解凍或長時間冷藏會加重
鈣蛋白酶(calpain)	肌原纖維蛋白質	軟化、甲殼類之脫殼誘導的軟化	移除鈣可避免酵素活化？
膠原蛋白酶(collagenases)	結締組織	肉片龜裂(gaping)軟化	結締組織降解和冷藏時間及溫度有關
氧化三甲胺脫甲基酶(TMAO demethylase)	氧化三甲胺(TMAO)	鱈科魚類的甲醛誘導的韌化(toughening)	魚貯藏溫度 $\leq -30^{\circ}\text{C}$ 物理性損傷與冷凍/解凍促進甲醛誘導的軟化

34

表 6. 與魚類及貝類的軟化有關的內源性蛋白酶(Sriket, 2014)

種類	品質變質	參與酵素	文獻
吳郭魚(<i>Oreochromis niloticus</i>)	肌肉軟化	絲氨酸及金屬蛋白酶	(1)
鱈魚、斑點狼魚及大西洋鮭魚	魚片軟化、肌肉龜裂	金屬蛋白酶	(2)
鱈魚(<i>Hypophthalmichthys molitrix</i>)	肌肉降解	肌原纖維結合型絲氨酸蛋白酶	(3)
大西洋鮭魚(<i>Salmo salar</i>)	魚片軟化	組織蛋白酶及類膠原蛋白酶	(4)
鱈魚(<i>Dicentrarchus labrax</i> L.)	白色肌變質	鈣蛋白酶	(5)
條紋類絲鰻(<i>Argyrosomus argentatus</i>)	肌肉降解	類胰蛋白酶	(6)
鱈魚(<i>Dicentrarchus labrax</i> L.)	肌肉的死後軟化	組織蛋白酶 B 及 L	(7)
鯉魚血合肉(<i>Cyprinus carpio</i>)	肌肉軟化	金屬蛋白酶	(8)
真鯛(<i>Pagrus major</i>)	肌肉軟化、膠原蛋白降解	絲氨酸膠原蛋白水解蛋白酶	(9)
白蝦(<i>Penaeus vannamei</i>)	糊狀質地	消化蛋白酶	(10)
明蝦(<i>Penaeus orientalis</i>)	糊狀質地	肝胰臟的胰蛋白酶及類膠原蛋白	(11)
鮭魚	腹部爆裂	酶酵素	(12)
淡水長臂大蝦 (<i>Macrobrachium rosenbergii</i>)	肌肉軟化、糊狀質地	從幽門垂滲出的絲氨酸膠原蛋白水解蛋白酶	(13)

文獻：(1) Ishida *et al.* (2003) , (2) Lodemel *et al.* (2003) , (3) Cao *et al.* (2000a) , (4) Hultmann and Rustad (2004) , (5) Delbarre-Ladrat *et al.* (2004) , (6) Cao *et al.* (2005) , (7) Chéret *et al.* (2007) , (8) Wu *et al.* (2008) , (9) Wu *et al.* (2010) , (10) Brauer *et al.* (2003) , (11) Oh *et al.* (2000) , (12) Felberg *et al.* (2010) , (13) Sriket *et al.* (2012a) 。

36

自家消化造成組織柔軟、風味佳，原因如下：

1. 蛋白質受到組織蛋白酶作用分解成胜肽、胺基酸，使組織柔軟及風味提升。
2. 結締組織中的膠原蛋白、硬蛋白也受酵素及酸影響變成較為柔軟。
3. 乳酸、肉甘酸(IMP)產生，造成風味提升。

37

表9. 在肌肉中的變化過程與其對捕獲魚的影響

抽撈後的階段	高能量磷酸酯、醣類	蛋白質和非蛋白質含氮化合物	脂質	感官的影響
在漁網、魚鉤或船板上掙扎、窒息	肌酸磷酸的去磷酸化、ATP 降解為 ADP、AMP、IMP、Ino、Hx、磷酸根、氮和核糖，肝醣降解為乳酸	氧合血質蛋白損失	變化不明顯	魚皮顏色鮮明，外觀亮麗，鮮紅紅，新鮮海產般香氣，魚體有彈性
最初鮮度	貯存物受內源性酵素催化而進一步消耗，乳酸累積，pH 下降	在軟骨鯊目(Selachii)尿素水解，一些蛋白酶活化	輕度酵素催化氧化生成揮發性物質醇類和羧基物類	魚皮顏色鮮明，外觀亮麗，鮮紅紅，海產般香氣，在軟骨鯊目有輕微的氣味，魚體有彈性
死後僵直	缺少 ATP 而導致從肌漿網滲漏出 Ca^{2+}	肌肉收縮系統的交互作用	內源性酵素催化的初期水解和氧化性變化	魚皮顏色鮮明，外觀亮麗，鮮紅紅，海產般香氣，在軟骨鯊目可感知氣味，魚體堅硬
最初鮮度下降	降解產物被微生物利用和反應，pH 上升	結構蛋白質被鈣蛋白酶、組織蛋白酶及蛋白酶體(protasomes)等部分水解，非蛋白質含氮化合物變化	內源性和細菌酵素催化的水解和氧化	魚皮變色失光澤，略帶乳白色粘液，顏色變淡，海產香氣消失，略帶腥臭味，魚體可彎曲
細菌成長快速	降解產物被微生物利用，pH 上升	酵素性和細菌性降解，揮發性氣味化合物形成	更持續的水解，氣味性降解產物生成	變色魚皮，變灰褐色並帶乳白色的粘液，魚腥味和氣味不良氣味，魚體軟化
細菌性腐敗		許多蛋白質降解為胜肽及低分子量化合物，揮發性氣味產物累積	更持續的水解，有氣味性降解產物生成	皮膚和眼睛有粘稠的變色粘液，肉變黃，腐敗氣味，魚體變形

39

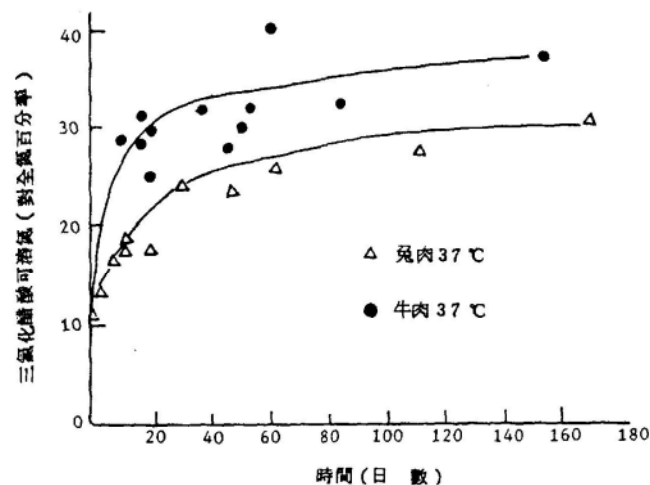


圖9 動物死後蛋白質的分解情況

TCA可溶氮代表胜肽或胺基酸含量，隨著熟成過程中組織蛋白酶之作用而增加。

38

二、水產物肌肉顏色的變化

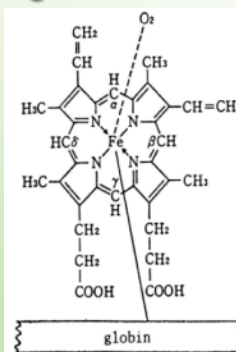


圖4-1 肌紅蛋白的色素部份（血質）構造與蛋白質部份（血球蛋白）及氧分子間的關係

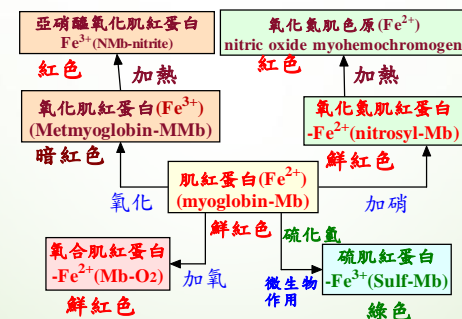


表4-1 魚肉中肌紅蛋白（Mb）和血紅蛋白（Hb）的含量（mg/100g肉）

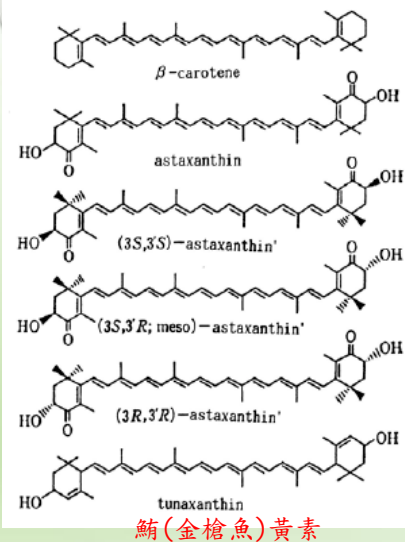
魚種	普通肉		血合肉	
	Mb+Hb	%Mb	Mb+Hb	%Mb
嘉鱈魚	6	90	520	95
紅肉旗魚	25~50	80	1,150~1,560	89
鯉魚	139~173	62~97	1,700~2,060*	95
黑魷魚	490~590	100	3,580~5,090*	82~93
鯉魚	53	78	360	80

*深部血合肉的分析值

（橋本，1976）

鮭魚肉顏色的主要成分為原態血紅素（血紅蛋白）及肌紅素（肌紅蛋白），中心原子為二價鐵離子，冷凍冷藏過程可能氧化轉變為變性肌紅素成暗紅色。微生物產生硫化氫會與產生含硫肌紅素，引起綠變肉。

40



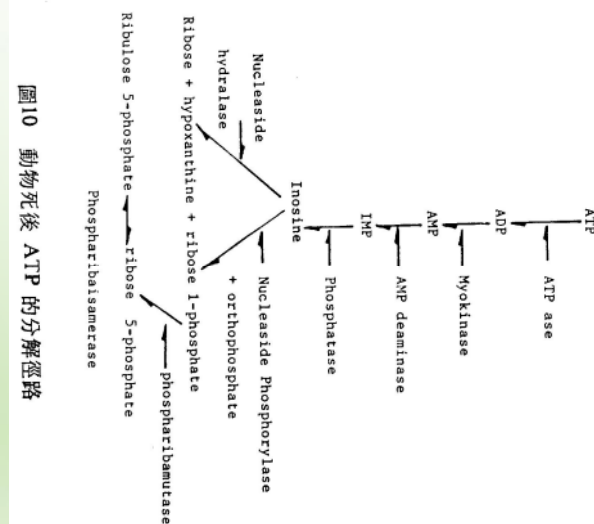
鮭魚肉主要成分為salmoxanthin類胡蘿蔔素，冷凍貯藏過程可能因油脂氧化造成類胡蘿蔔素破壞而退色。

草蝦殼主要成分為還原型蝦紅素與蛋白質結合之藍綠色澤，當加熱時，蛋白質與還原型蝦紅素分離形成鮮豔的紅色。冷凍貯藏過程可能因油脂氧化造成蝦紅素破壞而退色。

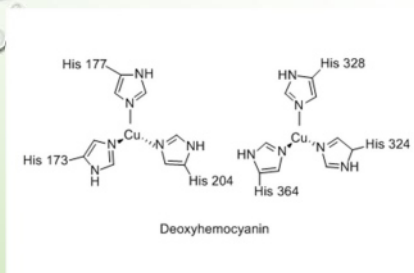
代表性的紅色魚—嘉鱾魚的皮膚中，除含有還原蝦紅素之外，尚存有1/3~1/2量屬於黃色類胡蘿蔔素之鮭黃素(tunaxanthin)等。鮭黃素最早係從鮭魚的黃色鱗分離結晶而得，也是鱒魚、鮭魚、鯖魚、文鰻魚等多數的海水魚，彈塗魚等半鹹水魚，以及烏鰂等淡水魚皮膚中的主要類胡蘿蔔素，其分佈極為廣泛。

41

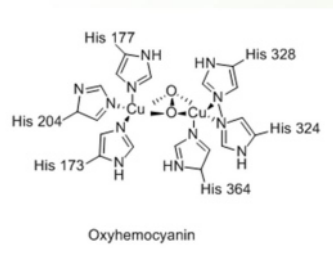
三、自家消化中核苷酸關聯物質的變化



43



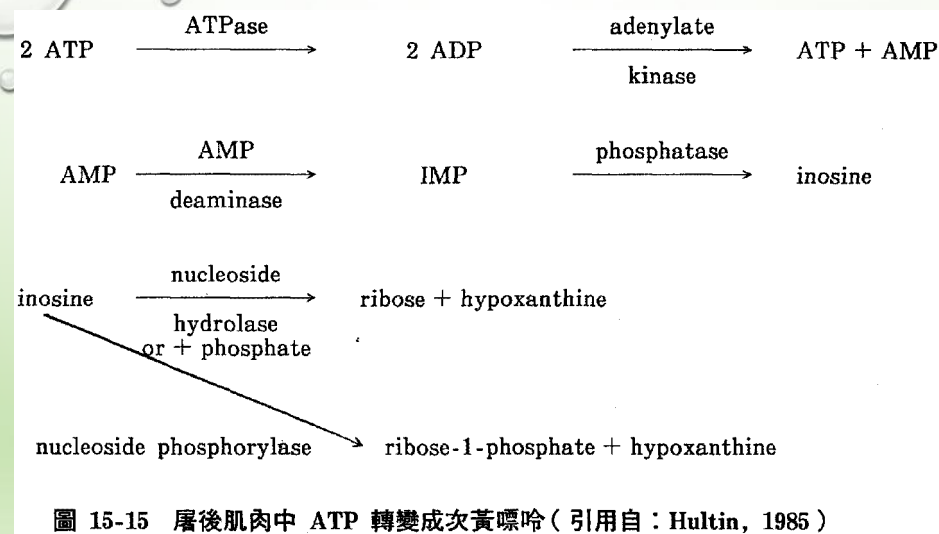
缺氧時為無色



結合氧時為藍色

蝦、螃蟹血液主要成分為血藍素(hemocyanins)，中心金屬離子為銅離子，加工貯藏過程可能因金屬離子游離而造成褪色。

42



44

ATP、ADP漸減，IMP、Inosine
先增後減，hypoxanthine漸增。

肝醣漸減、乳
酸漸增，pH先
降低後上升

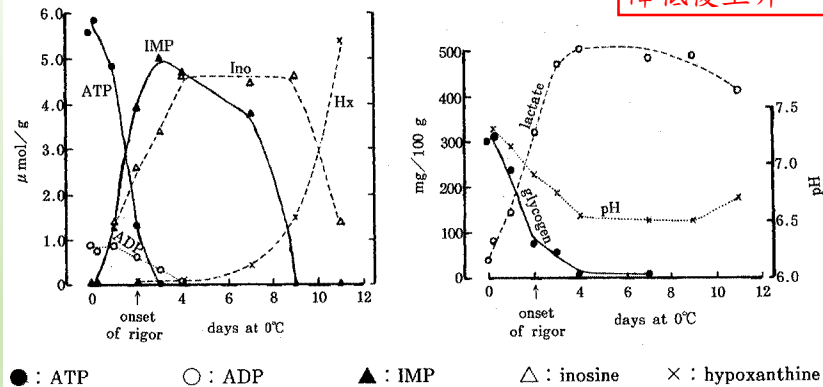


圖 15-16 (a)鱈魚肉在 0°C 下核苷酸分解，(b)醱解變化（引用自：Fraser 等，1967）

45

2.微生物引起的變質

表 8 氧氣的有無與微生物污染食品症狀的差異

有無氧氣	微生物種類	污 染 的 症 狀
有	細 菌	表面有粘液發生、色素分解及有色微生物菌落廣大導致變色、脂肪分解、有腐敗臭發生。
有	酵 母	有粘液發生、變色、脂肪分解、有腐敗臭發生。
有	黴	表面菌絲成鬚狀伸長而有粘液發生、變色、腐敗臭、脂肪分解。
無	細 菌	腐敗發生異味、產生氣體、酸敗。

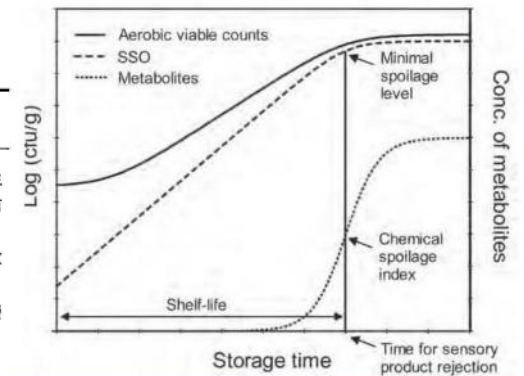


圖 1. 特定腐敗生物(specific spoilage organisms; SSO)概念—新鮮魚貯藏期間的總生菌數、SSOs 和透過 SSOs 所產生代謝物的典型變化。

47

第四節腐敗(putrefaction)

1.酵素性或化學性變質(enzymatic and chemical deterioration)

受內源性酵素(組織蛋白酶)降解蛋白質的自家消化和微生物的蛋白酶作用，為細菌生長創造了有利的環境及食品感官性質的改變，即使冷藏和冷凍貯藏，水產物的自家消化仍以緩慢的速率進行。魚腹部爆裂時，消化酵素如胃蛋白酶(pepsin)、胰凝乳蛋白酶(chymotrypsin)、胰蛋白酶(trypsin)、脂酶和磷脂酶(位於肝胰臟(hepatopancreas)、脾臟(spleen)和幽門盲腸(pyloric ceca)，會使蛋白質快速分解。水產物凍藏過程產生的甲醛會蛋白質交聯，造成魚類肌肉的韌化且保水力降低及冷凍變性。蝦類的黑變(黑色素形成)是蝦中的酪胺酸氧化酶(tyrosinase)作用所致。水產動、植物原料油脂的特點為含有次亞麻油酸(18:3)、18:4、花生四烯酸(20:4)、EPA(20:5)、DHA(22:6)等高度不飽和脂肪酸，這些不飽和脂肪酸於加工、貯藏過程極易發生自氧化(autoxidation)，產生醛、酮、酸類等氧化物，這些氧化產物(如hept-4-enal, hept-2,4-dienal, 2,4-decadienal等)為造成魚腥味的的主要原因。

46

表 11. 新鮮和輕度保存海產食品的特定腐敗生物群

海產食品	腐敗的特定腐敗微生物	產生的代謝物
生鮮冷藏於大氣中的產品		
各種類，特別是含 TMAO*和 pH > 6	硫化氫產生的希瓦氏菌屬 (Shewanella)*	TMA*、硫化氫及其它硫化化合物，次黃嘌呤
各種類，包括 TMAO 產生很少或不產生和低 pH 約 6 附近	假單胞菌屬(Pseudomonas spp.)	氨、酯類、硫化化合物但不含硫化氫
生鮮冷藏於調氣包裝中的產品		
來自海水溫度低於-15°C 的含 TMAO 的種類	磷光發光菌(Photobacterium phosphoreum)	TMA、次黃嘌呤、醇類、酮類和生物胺
來自溫暖水域的種類，特別是 TMAO 很少或無的種類	乳酸菌和熱殺環絲 ^b	醋酸、氨、酯類、乙醯甲基甲醇(acetoin)、丁二酮、硫化氫
來自熱帶淡水水域的種類	氣單胞菌屬(Aeromonas spp.)	?
生鮮及輕度保藏產品貯藏於室溫	氣單胞菌屬 弧菌屬(Vibrio spp.)發光桿菌屬 (Photobacterium spp.) 腸道細菌科(Enterobacteriaceae) 糞腸球菌(Enterococcus faecalis)	TMA、硫化化合物、生物胺
輕度保存與冷藏產品 鹽漬、加香辛料及煙燻產品，包含魚卵	乳酸菌 ^c 和熱殺環絲菌 磷光發光菌、弧菌屬和腸道細菌科 ^d	醋酸、氨、酯類、乙醯甲基甲醇、丁二酮、硫化化合物 TMA、生物胺、醇類、醛類、硫化化合物

* 腐敗希瓦氏菌(Shewanella putrefaciens)、波羅的海希瓦氏菌(Shewanella baltica)和其它密切相關的硫化氫產生革蘭氏陰性菌。

^b 熱殺環絲菌(Brachythrix thermosphacta)對在含氧調氣環境中的產品是重要的。

^c 包括彎曲乳酸桿菌(Lactobacillus curvatus)、清酒乳酸桿菌(Lactobacillus sake)和明串珠菌屬(Leuconostoc spp.)。

^d 包括聚團腸桿菌(Enterobacter agglomerans)、蜂房哈夫尼亞菌(Hafnia alvei)和液化沙雷菌(Serratia liquefaciens)。* TMAO = 氧化三甲胺(trimethylamine oxide); TMA = 三甲胺(trimethylamine)。

資料來源：修改自 Dalgaard (2006)。

48

一、食品表面黏液的發生

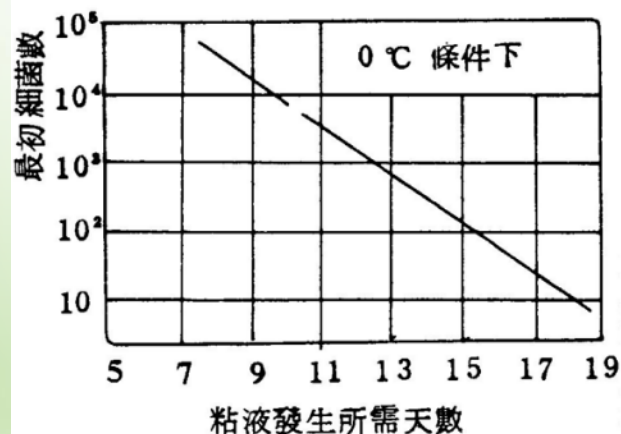


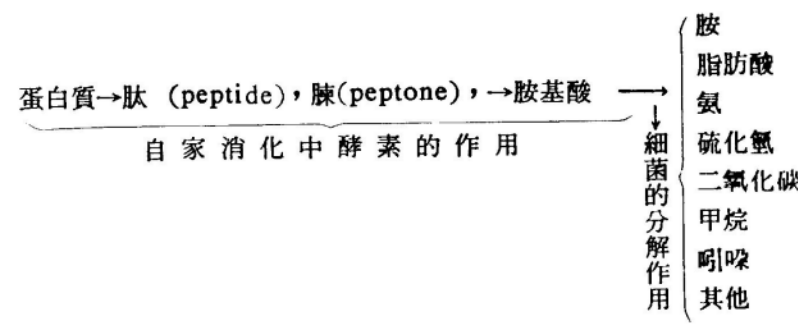
圖11 最初污染度與粘液發生天數的關係

細菌繁殖越多會擴散互相連結形成黏液。

最初細菌數越高，發生黏液所需時間越短。

49

二、蛋白質的分解和胺基酸的轉化



蛋白質受細菌、酵母、黴菌會產生胨肽或胺基酸再經脫羧、脫氨基、發酵作⽤等產生生物胺、氨、酸或醇類。肉毒桿菌、枯草菌、假單孢菌等腐敗菌能分泌蛋白酶、膠原蛋白酶、脫羧酶、脫氨酶等，可將蛋白、膠原蛋白、明膠分解及胺基酸作⽤。

51

表9 引起粘液發生的主要細菌

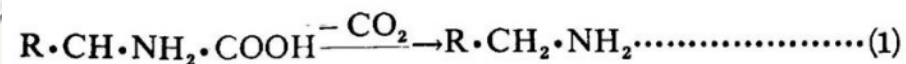
肉 裝 品	主 要 細 菌 及 酵 母
冷 卻 牛 肉	Achromobacter
豬 肉 及 熟 成 火 腿	Micrococcus
真 空 包 裝 火 腿 片 (5°C 及 30°C 貯藏)	Lactobacillus
香 腸	酵 母

50

表10 細菌的蛋白質分解作⽤

作 用	主 要 生 產 物
蛋白質分解作⽤ (Proteolysis)	可 溶 性 peptides
胺基酸脫氨基作⽤ (Deamination)	氨 及 酮 類
胺基酸脫羧基作⽤ (Decarboxylation)	二氧化碳及胺類
其他胺基酸的分解作⽤	H ₂ S, Mercaptan, Indole, Histamine

52



- (1)胺基酸經脫羧作用(decarboxylation)產生生物胺
- (2)胺基酸經水解作用產生含氧酸及氨
- (3)胺基酸經脫氨基作用產生脂肪酸及氨
- (4)胺基酸經發酵作用產生醇、二氧化碳及氨

53

表 13. 魚類腐敗過程中產生的不良氣味/不良風味化合物與其基質

基質	細菌作用產生的化合物
氧化三甲胺	三甲胺
半胱胺酸	硫化氫
甲硫胺酸	甲基硫醇、二甲基硫化物
碳水化合物和乳酸	醋酸、二氧化碳、水
肌甘、肌甘酸	次黃嘌呤
胺基酸(甘胺酸、絲胺酸、白胺酸)	酯類、酮類、醛類
胺基酸、尿素	氨

揮發性硫化物是魚腐敗中常見的組成分，屬特定腐敗細菌的大部分細菌都會產生一種或數種揮發性硫化物。腐敗希瓦氏菌(*S. putrefaciens*)和一些弧菌科(*Vibrionaceae*)從含硫胺基酸L-半胱胺酸(L-cysteine)產生硫化氫

假單胞菌屬(*Pseudomonas*)與磷光發光菌(*P. phosphoreum*)不產生硫化氫。硫化氫是好氧下腐敗中的冰藏鱈魚(spoiling iced cod)的常見成分，但充填二氧化碳包裝的腐敗魚(spoiling CO₂ packed fish)並不產生。

甲基硫醇(methylmercaptan; CH₃SH)和二甲基硫化物(dimethylsulphide; (CH₃)₂S)是由甲硫胺酸(methionine)生成。揮發性含硫化物非常難聞，可偵測至ppb(十億分之一)程度，因此即使最小量也明顯影響於品質。鮭魚(herring)和鯖魚(mackerel)在厭氧下貯藏期間，TMA生成的同時也生成氨。魚經厭氧下貯藏長時間，由於胺基酸進一步的降解而產生多量的氨及低級脂肪酸如醋酸、丁酸與丙酸等。氨生產力高者是絕對厭氧菌(obligate anaerobes)，屬於擬桿菌科種(*Bacteroidaceae* genus)家族的梭桿菌屬(*Fusobacterium*)，這些微生物只生長在腐敗魚萃取物(spoiled fish extract)中，蛋白質水解活性低或無，依靠已水解的蛋白質。

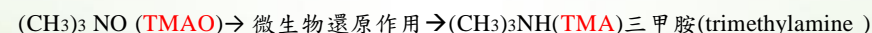
55

表11 胺基酸經細菌分解後的產物

胺基酸	生 產 物
Tyrosine	Tyramine 酪胺
Ornithine 鳥胺酸	Putrescine 腐胺
Histidine	Histamine 組織胺
Lysine	Cadaverine 屍胺
Cysteine	Mercaptan 硫醇
Methionine	Mercaptan
Tryptophane 色胺酸	Indole
Arginine 精胺酸	agmatine 精胺

54

(3)氧化三甲胺(Trimethyl amine oxide)還原成三甲胺(Trimethyl amine, TMA)



海水魚含有TMAO，經微生物作用產生TMA，是總揮發性鹼類(total volatile bases; TVB)的主要成分，TVB也稱為總揮發性氮(total volatile nitrogen; TVN)或揮發性鹽基態氮(volatile basic nitrogen; VBN)。鱈魚冰藏期間三甲胺和次黃嘌呤含量呈線性相關。淡水魚不含TMAO，其VBN的增加可能來自胺基酸的脫胺作用(deamination)或脫羧反應(decarboxylation)。

表 12. 新鮮魚在好氧或包裝下冰藏或室溫貯藏時常見的腐敗化合物

特定的腐敗生物	典型的腐敗化合物
腐敗希瓦氏菌 <i>Shewanella putrefaciens</i>	三甲胺、硫化氫、甲基硫醇、二甲基硫化物、次黃嘌呤
磷光發光菌 <i>Photobacterium phosphoreum</i>	三甲胺、次黃嘌呤
假單胞桿菌屬 <i>Pseudomonas</i> spp.	酮類、醛類、酯類、硫化氫以外的硫化物
弧菌科 <i>Vibrionaceae</i>	三甲胺、硫化氫
嫌氣性腐敗菌(anaerobic spoilers)	氨、醋酸、丁酸及丙酸

56

三、碳水化合物的分解

表12 細菌與醱酵生產物

細菌	主要醱酵生產物
Homofermentative lactic acid bacteria (Streptococci, Pediococcus, Microbacterium 及某種 Lactobacilli)	乳酸 乳酸、乙醇、二氧化碳 乳酸、醋酸、酪酸、二 氧化碳
(Heterofermentative lactic acid bacteria Lactobacillus, 及某種 Lactobacilli)	二氧化碳、氫、醋酸、 酪酸
Bacillus(尤其在亞硝酸鹽存在時) Clostridium	乳酸、丙酮、丁醇

57

四、脂肪的分解

細菌、酵母、黴菌具有脂解酶可將脂肪水解成脂肪酸，進一步氧化產生過氧化物。

五、微生物所引起的變色

細菌、酵母、黴菌會將肉類作用產生硫化氫，進一步與肌紅蛋白作用產生綠色的含硫肌紅蛋白。有些微生物本身即有顏色，例如螢光菌、青黴菌會引起青綠變，細球菌或部分酵母菌引起紫紅變，假單孢菌引起黑、赤變。

59

蛋白質受細菌、酵母、黴菌會產生胨肽或胺基酸再經脫羧、脫氨基、發酵作用等產生生物胺、氨、酸或醇類。

肉毒桿菌、枯草菌、假單孢菌等腐敗菌能分泌蛋白酶、膠原蛋白酶、脫羧酶、脫氨酶等，可將蛋白、膠原蛋白、明膠分解及胺基酸作用。

碳水化合物經好氣菌發酵會產生二氧化碳及水，產物雖無害，但會形成黑色斑點，影響外觀。嫌氣菌如肉毒桿菌會將碳水化合物發酵產生酪酸(丁酸)、丙酮等，造成風味不良。

58

第五節 如何選擇動物性食品原料以供冷凍加工之用

1. 冷藏過程動物原料仍舊進行生化變化，故應選擇新鮮原料為宜。
2. 凍藏過程動物原料的生化變化大都停止，故應選擇美味可口、嫩度適當的原料為宜，亦即以熟成過原料為宜。
3. 牛肉於1-2°C熟成時間約1-3週、羊肉3-5天、豬肉2-3天、禽肉數小時至1天。
4. 魚肉熟成時間極短，故應選擇最新鮮原料。
5. 畜肉不宜選擇僵直前原料，避免發生解凍僵直現象，亦即產生體積收縮及大量流出液現象。

60