

海產食品品質與其貯藏中腐敗的起因

The Quality of Seafoods and the Causes for Their Spoilage during Storage

邱思魁

Tze-Kuei Chiou

國立臺灣海洋大學生命科學院食品科學系名譽教授

Received 09 May 2019; revised 16 July 2019; accepted 08 August 2019; available online 09 September 2019

摘要

本文介紹海產食品利用上最重要的三項問題，第一項為海產食品品質與其影響因素，重點包括：食品品質的屬性、海產食品原料的感官性質、可食用和不可食用部位比率、主要組成分含量與其營養價值和生物活性、過敏原/毒素和寄生蟲的影響、生物與環境因素對海產食品資源加工價值的影響等。第二項為捕撈後的變化，重點包括：能量儲備耗盡的影響、含氮化合物的變化、脂質水解和氧化、影響變化速率的因素等。第三項為魚類貯藏中的腐敗，重點包括：自家消化的變化、酵素性的變化、微生物的作用(分為微生物的變化、棲息地不同水生動物的微生物菌群、微生物的腐敗、特定腐敗生物等)、化學性腐敗、生鮮魚的感官變化等。

關鍵字：海產食品、品質、捕撈後的變化、貯藏、腐敗、微生物作用。

一、前言

食品品質(food quality)有兩個面向，其一為那些能夠使用心理物理學方法(psychophysical methodology)品評的，這反映消費或嚐到平常條件下製備和提供的食品產品所感知的特徵印象(characteristic impression)，另一對品質的認識為許多物

理、生物或化學可測得的性質(屬性 attributes)而決定了優良程度(degree of excellence)的總和，這些屬性表明產品到底符合最終貢獻於消費者滿意度的各種要求和標準的程度高低。針對海產食品(seafood)原料，本文所提的品質此術語只要了解是可測量性質(measurable properties)的總和，影響食品品質的特徵

*通訊作者電子信箱：chioutk@mail.ntou.edu.tw

屬性會因商品的不同而異(Sikorski and Kotakowski, 2011)。

海產食品品質的保證是整個產品供應鏈中生產者和參與者的責任，這乃基於了解遺傳因素和水生棲息地對魚類和海洋無脊椎動物的建構、組成、代謝活性、寄生蟲感染和污染的影響，還有漁法及漁獲後處置和捕撈後貯藏對腐敗發生速率的影響。有很多技術可用來測定和紀錄環境與操作上的重要參數，以及原料的各種性質，紀錄的數據用於各種品質管理系統，例如良好作業規範(Good Manufacturing Practice; GMP)和危害分析重要管制點(Hazard Analysis and Critical Control Points; HACCP)，在全面品質管理(Total Quality Management; TQM)計畫內實施(Schiefer, 2007)。

海產食品包括各種魚類、甲殼類動物(crustaceans)、軟體類動物(mollusks)和棘皮類動物(echinoderms)是蛋白質、脂肪、維生素和礦物質的優良來源，且兼具美味又營養價值高而廣受喜好。然而，由於各種水產原料營養成分的含量高、中性 pH 值和水分含量高，海產食品的貯藏壽命(shelf life)就有所受限(Viji et al., 2017)。在死後不久的海產食品原料中，微生物和生化反應很快就發生而導致感官和營養特性的變化，從而縮短貯藏壽命(Olatunde and Benjakul, 2018a)。通常，海產食品原料含有豐富的多元不飽和脂肪酸(polyunsaturated fatty acids)，這使之更易發生脂質氧化，如令人不快的氣

味和風味的形成、營養損失、不健康分子的產生和顏色變化都主要是脂質氧化所造成(Secci and Parisi, 2016)。

微生物、化學和物理變化共同貢獻於海產食品腐敗的複雜性(Olatunde and Benjakul, 2018b)。魚類鮮度在初期的下降歸因於生物體內原有的酵素和化學的反應，而魚類的完全腐敗(complete spoilage)是微生物代謝活性的作用(Sriket, 2014)。收穫或漁獲地點與加工設施之間的距離、儲存溫度和加工方法對於品質和變質(deterioration)都至關重要。外在和內在的因素以及漁獲法對於海產食品的品質和貯藏壽命可能是正面或負面的影響(DeWitt and Oliveira, 2016)。由於對新鮮冷藏食品，特別優質海產食品的需求高，採用多樣的保存技術和非加熱技術延長食品的貯藏壽命也愈受注目(Olatunde and Benjakul, 2018b; Sallam, 2007)。

針對影響海產食品的穩定性和貯藏壽命，Toldra and Reig (2016)指出：腐敗是一種自然的過程，在其中海產食品經歷了變質，從顏色和滋味的損失開始，接著質地和顏色的改變以及不良風味(off-flavors)的生成。腐敗主要是由於微生物和內源性酵素的作用，與貯藏壽命密切相關。海洋中捕獲的魚類因激烈運動，通常會耗盡肝醣(glycogen)，因此死後肌肉中不能產生乳酸，使得肌肉 pH 接近中性而有利於微生物的生長，而一些加速腐敗速率之物理性損傷的產生則取決於

原料如何處置。一般，大型魚類的腐敗比小型魚類更慢，寡脂魚(lean fish)比多脂魚(fatty fish)更易腐敗(Hyldig *et al.*, 2007)。皮較厚比較薄者對微生物而言提供更好的保護，另一方面，死後肌肉中許多生化反應如蛋白質水解(proteolysis)、脂質水解(lipolysis)、醣解(glycolysis)和氧化的發生(Nielsen and Nielsen, 2006)，依據速率和強度而定，也造成貯藏壽命長短不同。

二、海產食品的品质與影響因素(Sikorski and Kolakowski, 2011)

(一) 食品品質的屬性

論及食品品質時，最普遍應用的屬性如下所述：

- 層面(dimensions)、形狀、顏色、光澤、香氣、氣味、風味、滋味、質地和應力下的變形(deformation under stress)。
- 物種身分(species identity)。
- 符合官方限制的安全性面向，包括毒素、殺蟲劑、重金屬、礦物質、病原性微生物、寄生蟲和過敏原。
- 影響組成分的消化性(digestibility)和營養可利用性(nutritional availability)，例如特定酵素的活性和酵素抑制劑。
- 營養和健康促進組成分的含量，主要是蛋白質和必需胺基酸、脂質和必需脂肪酸、可消化醣類、纖維、礦物質成分、維生素、益生(菌)元(prebiotics)、益生菌(probiotics)、色素、抗氧化物和自由基清除劑。
- 在加工中會影響原料表現特定技術上的功能性的適合程度之那些特性，例如某些酵素的活性、介面活性劑或食物基質中參與各種交互作用的其它組成分有否存在。
- 來自特定的大小、形狀、質地、化學組成、代謝率、腐敗微生物菌群體的特徵，以及在特定儲存條件下會影響商品貯藏壽命之不當處理等的性質。
- 與主要針對收穫中和收穫後處置(handling)的條件、各種組成分含量、添加物、污染物、基因改造生物及其新陳代謝產物，以及衛生、包裝和標示需求等各種食品法規和標準的相容性。
- 關於罐頭、軟袋(pouch)或包裝盒大小和開封、再封蓋和處置的尺寸和方便性方面，不同烹煮(cooking)和烹飪處理(culinary treatments)的適用性，產品輸送和儲存期間特定處理的需求，建議產品如何使用之內附資料。

就海產食品品質，在特別有特徵的 (characteristic) 特點 (features) 之中，乃那些與鮮度 (freshness) 有關的，即表示和剛捕獲魚類、軟體類動物和甲殼類動物的那些性質的相似度，這些可利用感官分析或化學/儀器技術來測量。鮮度的好壞程度可以魚冰藏時仍保留與剛捕獲時同樣的感官屬性之日數表示，這通常決定了原料作為食品烹煮和加工製作食品等各種用途的適用性，也大大影響海產食品的市場價格。其它特徵屬性包括捕撈的可追溯性 (traceability)、季節和漁撈技術、物種身分和收穫後的處置。

(二) 海產食品原料的感官性質 (sensory properties)

1. 顏色。剛捕獲魚類和海洋無脊椎動物的色澤主要來自類胡蘿蔔素 (carotenoids)，以蝦紅素 (astaxanthin)、角黃素 (canthaxanthin)、鮭黃素 (tunaxanthin) 及其衍生物為主，與蛋白質、醣蛋白 (glycoproteins)、磷酸化醣蛋白 (phosphorylated glycoproteins)、醣脂蛋白 (glycolipoproteins) 及脂蛋白 (lipoproteins) 形成非共價結合的複合物而存在皮膚和甲殼，這些色素顯現為黃色、橙色、紅色、紫色、藍色、銀白色或綠色。魚直接在明亮光線下儲存，複合物會解離而褪色。其它參與形成皮膚顏色的色素包括褐黑色的黑色素類 (melanins) 和黑色素蛋白類 (melanoproteins)、藍紫色的靛藍素類 (indogoin)、四吡咯類 (tetrapyrroles) 和黃物類 (flavins)。生鮮龍蝦的藍色或藍灰

色甲殼是來自水溶性胡蘿蔔素的甲殼黃素 (crustaxanthin)，甲殼類在水中煮熟後，蛋白質複合物變性而釋出游離態蝦紅素，使得煮熟成品變成鮮紅色。貯藏中魚體表面色澤的變化是由於這些色素的降解進程不同，因此可作為漁獲物鮮度的指標之一。

魚肉的顏色取決於紅色肌肉 (red muscles) 的含量和肌肉中的血質蛋白類 (hemoproteins) — 肌紅素 (myoglobin)、血紅素 (hemoglobin) 與細胞色素類 (cytochromes) 的濃度及氧化性變化，鮭科 (salmonids) 的肉色是來自類胡蘿蔔素的色素類。

2. 香氣。很新鮮魚的氣味是讓人可以接受的，類似於香瓜或海藻氣味，由組織中存在濃度很低、氣味閾值低的許多揮發性有機組成分所引起，主要是羰基化合物類 (carbonyl compounds)、醇類 (alcohols)、三甲胺 (trimethylamine; TMA)、溴酚類 (bromophenols)、甲基硫酸酯 (methyl sulfate) 和其它的含硫化合物。這些揮發性氣味化合物是脂質和含氮組成分 (nitrogenous components) 在酵素性降解的過程中，以及透過來自浮游生物的食物鏈所蓄積的各種前驅物質所產生的。之後，由於微生物腐敗進展，剛捕獲魚類和貝類的最初令人愉快的香氣經過長時間的貯藏，逐漸轉變為不新鮮 (stale) 至最後成為腐敗 (putrid)、不能接受 (offensive)、不良氣味 (off-odor)。

3. 質地。魚類和甲殼類動物的肉具

表 1. 魚類主要魚體部位的一般比率(g/100 g)

種類	帶皮魚片	頭部	脊骨	肝臟
南喬治亞擬冰魚 South Georgia icefish	33	42	13	4
花紋南極魚 Marbled notothenia	38	31	9	3
紅魚, 挪威黑線鱈 Redfish, Norway haddock	40	20	11	2
白斑角鯊 Spiny dogfish	42	20	6	9
日本鯖 Chub mackerel	42	34	11	1.6
鱈魚 Patagonian rock cod	43	32	14	2.5
阿拉斯加鱈魚 Alaska pollack	44	27	18	6
竹筴魚 Horse mackerel	47	25	17	0.5
藍鱈 Blue whiting	50	17	7	9
藍尖尾無鬚鱈 Blue grenadier	54	27	14	2
大西洋鱈魚 Atlantic bonito	66	16	8	-

來源：Sikorski and Kolakowski (2011)。

有纖維狀質地，類似於牛肉或禽肉，但通常韌性(toughness)差甚多。另一方面，魷魚胴肉(mantle)少有纖維狀，較類似橡膠般的。然而這兩例，負責質地的肌肉成分都是蛋白質的肌原纖維(myofibrils)和膠原蛋白(collagens)，很大程度上也取決於纖維(fibers)和膠原蛋白片層(collagenous sheets)的立體排列。魚類和頭足類動物(cephalopods)兩者的韌性程度是物種依存性的(species-dependent)，受組織中的膠原蛋白和脂肪含量所影響。在一些漁產品，質地主要受到脂質的影響，而一些多脂魚如大西洋鯖魚(Atlantic mackerel)和波羅地海鯷魚(Baltic sprat)，如脂肪含量會因季節性而降至某限度以下，就不適合加工成高品質的煙燻或罐頭產品。低鹽漬鯷魚(maatjes)的柔軟質地是由於未成熟多脂鯷魚組織中的脂質含量高。測試者用手指觸壓生鮮肉所引起的回應，通常被認為是反映魚的新鮮程

度的一項特徵性質。

(三) 可食用和不可食用部位的比例

魚類和海洋無脊椎動物的可食用器官的比率，主要取決於種類、年齡、雄雌、性腺成熟度和動物的營養狀況。理解不可食用這用語可能有些模糊，因為不同社會或種族人群也會將不同的魚體部位視為適合於食用。雖然對大多數消費者而言，常見的主要可食用部分是魚片(fillet)，尤其剝皮的，但世界上仍有許多原住民群落也使用魚頭和內臟來製備菜餚，甚者整尾小型魚鹽醃或燻煙後，與皮、內臟和骨骼一起食用。

帶皮魚片約佔魚體總重的 30~65%。表 1 顯示一些不同體型魚的數據，每種魚的數值大多落在數個百分點的差異範圍內，這可從表 2 的數據得到說明。多種小型魚由於在勞力密集作業中切割和去皮的產能低，故經濟上常不可行，在此情況，有幾種魚可改用自動機器同時

表 2. 波羅的海鱈魚主要魚體部位的比率(g/100 g)

魚體部位	總質量比率
頭部	22.1~30.5
消化道	4.3~7.5
生殖腺	1.2~9.9
肝臟	2.5~5.6
帶皮魚片	33.6~40.2
去皮魚片	31.2~37.2

來源：Cieglewicz (1954)。

去頭、去鰓和切除腹部皮瓣(belly flaps) (Knyszewski, 1996)。海洋無脊椎動物的可食部位的製成率從 12%至 72% (表 3)。

(四) 主要組成分的含量

表 3. 軟體類及甲殼類的可食用部位(一般含量, g/100 g)

軟體類	可食用部位	甲殼類	可食用部位
牡蠣	12	南極蝦	30
扇貝	18	蟹	40
貽貝	28	龍蝦	44
鮑魚	50	蝦	45
烏賊 <i>Loligo</i> spp	72	淡水螯蝦	16

來源：Sikorski and Kolakowski (2011)。

表 4. 魚類及海洋無脊椎動物類肉中的主要組成分含量(一般範圍, g/100 g 濕重)

種類	水分	粗蛋白*	脂質
無鬚鱈 Hake	74~81	16~19	0.8~4.3
藍鱈 Blue whiting	79~82	14~17	0.5~3
狹鱈 Walleye pollock	79~84	15~20	0.3~2.9
黑鮪 Bluefin tuna	67.5~72.5	23.3~27.5	1.2~8
狹鱗庸鱈 Pacific halibut	77~79	20~22	0.6~3.6
紅魚 Redfish	72.5~78.5	20~26.5	0.6~8.4
粉紅鮭 Pink salmon	69~78	17~20.5	2~9.5
白斑角鯊 Spiny dogfish	67~77	18~24	1.4~13
秋刀魚 Saury pike	65~72	22~25	1.5~11
眼斑雪冰魚 Antarctic icefish	79~81	17~19	1.1~1.2
牡蠣 oyster	77~83	8~13	1.1~2.5
扇貝 Scallop	74.5~85.5	15~20	0.3~1.6

*蛋白質和非蛋白態含氮化合物 (N × 6.25)。

來源：Sikorski and Kolakowski (2011)。

魚類、軟體類和貝類的可食用部分富含蛋白質、非蛋白態含氮化合物(non-protein nitrogenous compounds)、脂質、礦物質成分和維生素等，含量上主要取決於種類、捕撈季節和魚的狀況。水分、含氮化合物和脂質合計占魚肉的 98%左右(表 4)。影響海產食品的脂質含量及組成的因素，可參考 Kolakowska *et al.* (2003)的詳細報告。醣類只占海洋動物肌肉的很小部分：肝醣量 0.6%至 1.5% (濕重，剛捕獲魚)，核苷酸(nucleotides)和

核酸(nucleic acids)中的戊糖(pentoses)，以及膠原蛋白和糖蛋白中的各種糖基部分，特別在貝類。海產食品中的礦物質組成分總量一般為濕重的 1.0~1.5%，但隨著海洋生物群的營養鏈的生物蓄積，一些元素可能以異常高的濃度存在魚類，尤其大型(高齡)捕食者及牡蠣組織。另可參考 Szefer and Nriagu (2007)專書中關於食品的礦物質組成分之綜述。

(五) 海產食品組成分的營養價值和生物活性

1. 蛋白質。海產食品的可食用部分中，肌肉纖維的結構蛋白質(structural proteins)占粗蛋白(crude protein)總量的最大比率，參與肌肉的收縮，營養價值最高，且主要負責肉的質地、保水力(water-holding capacity)、成膠力(gel-forming ability)、乳化性質(emulsifying properties)和起泡力(forming ability)等。魚類肌肉比起牛肉和豬肉通常其膠原蛋白含量低甚多(表 5)，因此營養上作為必需胺基酸來源的實用價值高，除了色胺酸

(tryptophan)濃度略低於 FAO/WHO 評分值(表 6)。魚肉片中不同蛋白質的胺基酸組成是不同的，因此略微影響蛋白質的生物價(biological value)。在人類，魚和肉蛋白質的消化率約 94%，全麥穀物(whole wheat grain)僅約 86%。此外由於肉質較嫩，魚類、軟體類動物和甲殼類動物通常烹飪製作時只輕度地加熱，這可避免由於加熱變化而造成蛋白質生物價的顯著降低。肌肉蛋白質的水溶性區分含有原血紅素蛋白和大量的酵素及酵素抑制劑(Haard and Simpson, 2000)，它們參與生物體的代謝過程，並在組織的死後變化中發揮關鍵性的作用。

2. 脂質。海產食品可提供具有營養價值的脂質，但可能也是提供低脂膳食但美味組成分也豐富的來源，因不同魚類和海洋無脊椎動物的脂肪含量變動歧異大(見表 4)。魚類脂質中的飽和(saturated)、單元不飽和(monoenoic)和多元不飽和(polyenoic)脂肪酸含量分別介於 24~38%、21~42%和 26~45%。魚肉所含

表 5. 魚類、貝類和牛肉組織中膠原蛋白的一般含量

來源	膠原蛋白	
	g/100 g 粗蛋白	g/100 g 濕重
魚類肌肉，一般 Fish muscles generally	1~12	0.2~2.3
常見硬骨魚肌肉 Common teleost fish muscle	2~7	0.3~1.5
海鰻和鮑魚肌肉 Conger eel and abalone muscle	5~12	1.0~2.0
軟骨魚肌肉 Elasmobranch fish muscle	7~12	1.4~2.3
魚皮 Fish skin	40~85	14~25
巴塔哥尼亞鎖管 <i>Loligo patagonica</i>	3.0	0.36
阿根廷魷魚 <i>Illex argentinus</i>	11	1.43
牛肉，最高等級 Beef meat, highest grade	3.8	0.83
牛肉，最低等級 Beef meat, lowest grade	60	12

來源：Sikorski and Kolakowski (2011)。

表 6. 魚類肌肉和其它食物蛋白質的必需胺基酸含量

品項	Phe + Tyr	Ile	Leu	Lys	Met + Cys	Thr	Trp	Val
鱈魚 Cod	7.9	5.0	8.2	9.5	4.1	4.4	1.0	4.9
鯡魚 Menhaden	7.4	4.5	8.3	9.6	3.9	4.6	0.5	4.7
鯖魚 Mackerel	7.8	5.3	9.0	9.4	3.9	4.9	1.3	6.4
沙丁魚 Sardine	7.9	5.5	9.2	9.1	3.9	4.8	1.3	6.3
烏賊 Squid	3.9	4.8	8.5	8.9	3.8	4.5	1.2	4.6
蟹 Crab	9.5	4.7	9.0	8.9	4.7	5.2	1.6	5.0
蝦 Shrimp	8.5	3.8	8.6	9.4	3.9	4.1	1.0	4.4
南極蝦 Antarctic krill	10.7	5.4	8.4	9.8	4.7	4.4	1.7	4.1
牡蠣 Oyster	5.4	4.8	7.0	5.8	3.6	3.5	0.9	4.0
章魚 Octopus	6.7	4.6	7.5	7.2	3.1	3.8	1.1	4.5
牛肉 Beef	8.0	4.8	8.1	8.9	4.0	4.6	1.2	5.0
牛乳 Cow's milk	10.2	4.7	9.5	7.8	3.3	4.4	1.4	6.4
蛋 Egg	9.3	5.4	8.6	7.0	5.7	4.7	1.7	6.6
小麥粒 Wheat grain	7.7	3.4	6.9	2.3	3.6	2.8	1.0	3.8
FAO/WHO 1991 樣本	6.3	2.8	6.6	5.8	2.5	3.4	1.1	3.5

來源：Sikorski and Kolakowski (2011)。

註：苯丙胺酸 phenylalanine、酪胺酸 tyrosine、異白胺酸 isoleucine、白胺酸 leucine、離胺酸 lysine、甲硫胺酸 methionine、半胱胺酸 cysteine、蘇胺酸 threonine、色胺酸 tryptophan、纈胺酸 valine。

的和肝臟所提煉的海產魚油(marine fish oils)屬多元不飽和必需 n-3 脂肪酸的最豐富天然來源：二十碳五烯酸(eicosapentaenoic acid; 20:5; EPA)、二十二碳五烯酸(docosapentaenoic acid; 22:5; DPA)和二十二碳六烯酸(docosahexaenoic acid; 22:6; DHA) (表 7)。多元不飽和 n-3 和 n-6 脂肪酸的生物活性與海產脂質在飲食上的重要性，可參考 Kolakowska *et al.* (2003)和 Shahidi (2008)報告。作為多元不飽和脂肪酸來源之各種水產品的價值，不僅要考慮這些脂肪酸在脂肪酸總量中的比率，還應考慮魚料理中的脂質含量。

3. 礦物質組成分。食物礦物質組成分在膳食上的價值是基於它們參與人體的建構和在許多生化過程中的作用。然而，有幾種陽離子會促進食物中脂質的

氧化。礦物組成分的功能、以及巨量元素 (macroelements) 和微量元素 (microelements)在各種水產品中含量，請參考 Nabrzyski (2007)報告。

4. 維生素。魚類和海洋無脊椎動物的肉通常比屠宰動物的肉含有更多的維生素，魚油更是特別富含維生素 A、D 和 E。魚類脂質尤其魚肝油長久以來都作為脂溶性維生素的豐富來源。海洋魚類魚油中的維生素 A 群，主要是以視黃醇 (retinol 7,9,11,13-*trans*) 和新視黃醇 (neoretinol 13-*cis* 及 7,9,11-*trans*)構成的維生素 A₁，大部分是為棕櫚酸視黃酯 (retinyl palmitate)的酯化型式。一些海洋魚類的肝臟中，有高達維生素 A 總活性的 40%是來自維生素 A₂，例如全反式 3-脫氫視黃醇(all-*trans* dehydroretinol)，在淡水魚魚油中居優勢的成分。各種水產

表 7. 魚類的 n-3 脂肪酸二十碳五烯酸(EPA)和二十二碳六烯酸(DHA)的一般含量範圍

種類	脂質 (% 濕重)	EPA + DHA (脂肪酸總量的%)
鱈魚 Herring	2.0~30	5~25
柳葉魚 Capelin	1.5~28	12~13
大西洋鮭 Atlantic salmon	1.0~15	15~34
小鱈魚 Pilchard	2.0~18	11~16
鯖魚 Mackerel	18~33	18~21
黍鱈 Sprat	2.0~17	23
太平洋鱈魚 Menhaden	3.0~20	20~24
大青鯊 Blue shark	10~60 ^a	21~25 ^b
鰹魚 Bonito	15~22	32
鱈魚 Cod	0.5~1.0	51

^a 肝臟中；^b 魚肝油中

來源：Sikorski and Kolakowski (2011)。

品當作維生素 A 來源的價值，主要取決於魚的種類和器官、產卵週期、氣候條件、以及飼料可利用性。魚肉中維生素 A 的一般活性(依存於脂肪含量)從約 0.5 至約 10 IU/g，魚肝油中從 200 至 250,000 IU/g。維生素 D 在魚類的含量與維生素 A 相似，肝臟中的含量也遠高於肉中。由浮游植物合成的生育酚(tocopherols)存在魚和海洋無脊椎動物的可食用部位，含量約從 0.002 至 3 mg/g 濕重。

魚和貝類的可食用部分是維生素 B 群的最豐富來源。通常，一份水產品菜餚就含足夠滿足日常人類所需的維生素 B 群。魚肉中的維生素 C 含量比起含量多的漿果和水果約低 100 倍，但有些魚卵和肝臟中維生素 C 濃度可能達數百 $\mu\text{g/g}$ 溼重。水產品菜餚中水溶性維生素的含量很大程度上取決於烹飪製備過程中汁液和烹煮的流失。

5. 具有健康促進功能的組成分。海產食品還含有許多的組成分，具有營養

功能以外的各種健康促進活性，可為消費者帶來一些生理或醫學上的益處。各種研究和開發的工作仍進行中，大多聚焦於製備功能性食品成分或作為保健食品，亦即尋找具有應用價值的各類生物活性材料分離物，其中如膠原蛋白和明膠，以及生物活性肽的蛋白質水解物，這些具有血管收縮素 I 轉換酶(angiotensin I converting enzyme)抑制活性、鈣吸收促進特性和低膽固醇(hypocholesterolemic)、抗氧化及 α -葡萄糖苷酶(α -glucosidase)抑制活性(Fujita and Yoshikawa, 2008; Kim *et al.*, 2008)。此外，幾丁質和幾丁聚糖以及幾丁聚寡糖可用作營養保健品，因具有作為膳食纖維補充劑的功能，也報導可作為抗菌的、抗發炎的、抗氧化的和抗癌的製劑(Kim *et al.*, 2008; Rasmussen and Morrisey, 2008)。魚骨也可利用於生產生物活性鈣物質。

(六) 過敏原、毒素和寄生蟲對海產食品品質的影響

有些魚類和貝類會引起食物過敏。IgE-依賴型食物過敏的全部病例中，約90%可追溯及花生、堅果、牛奶、雞蛋、大豆、魚類、甲殼類和小麥(Wróblewska, 2007)。鱈魚擬清蛋白(parvalbumin)已被認定是過敏原 Gad c 1—這樣的蛋白質也存在於其它種類的肌肉。此外，蝦類、淡水螯蝦(crayfish)和龍蝦的原肌凝蛋白(tropomyosin)、從蟹肉淬取的其它一些蛋白質也具有過敏性質。

魚體表面的腺體(glands)和魚貝類可食用部分或內臟存在的各種毒素可能會引起一些害處，從漁獲物處理者的皮膚受到刺激疼痛一直至嚴重的病症，甚至導致海鮮消費者的死亡。水產食品的毒素所牽連的危害，可透過遵守地方和國際有關漁業的規定而減低，例如某些資源的開採季節加以限制，漁獲物的利用例如透過資格認證人士去除危害成分。Botana (2009)專書介紹水產食品 and 淡水魚毒素的實況與知識。

水產食品中的幾種礦物質成分，尤其汞、砷和鎘，如果存在濃度過高，可能會對人體產生毒性作用。一些元素的毒性也取決於其物種(Nabrzyski, 2007)。

(七) 生物和環境因素對海產食品資源加工價值的影響

1. 水鹽度。透過細胞內溶質(intracellular solutes)如游離胺基酸(free amino acids)、無機離子(inorganic ions)和

四級胺化合物(quaternary ammonium compounds)等濃度的改變，魚類讓其細胞體積去順應水的鹽度(salinity)。這些變化的特徵取決於肉中滲透活性化合物(osmoactive compounds)的含量。紅肉魚(dark-fleshed fish)如鮭魚、鯖魚和鮭魚的肌肉富含游離胺基酸，主要是組胺酸(histidine)、丙胺酸(alanine)和甘胺酸(glycine)等。洄游性魚類骨骼肌中的非蛋白態含氮化合物庫(pool of non-protein nitrogenous compounds)，主要包含組胺酸、肌肽(carnosine)、鵝肌肽(anserine)、肌酸(creatine)和肌酸酐(creatinine)等(Suyama and Yoshizawa, 1973)。扁魚(flat fish)除外的白肉魚(white-fleshed fish)中，肌酸為主要成分，組胺酸含量極少；在軟骨魚類(elasmobranches)，主要成分是尿素(urea)(Sakaguchi and Simidu, 1964)。肌肉中的非蛋白態含氮化合物總量是環境鹽度影響魚類生物的一項好指標，但對魚的加工適性的影響複雜。

魚肉的重要滲透壓調節成分(osmoregulative component)是氧化三甲胺(trimethylamine oxide; TMAO)，淡水魚的含量低於 50 mg/100 g 或零值，最高的濃度在海洋軟骨魚類(1000~1500 mg/100 g)和鱈科(Gadidae; 300~1000 mg/100 g)，其它海水魚的肌肉含 100 至 250 mg/100 g 濕重。洄游性魚類從海洋攝食洄游至溯河產卵，TMAO 含量逐漸減少至幾乎為零值。

海水鹽度增高所引起肉中游離胺基

酸濃度的增加，對魚的營養價值並無明顯的影響，因增加的對象以非必需胺基酸為主，但可能會影響魚肉的滋味。

一些胺基酸尤其是組胺酸和離胺酸(lysine)，可透過降低蛋白質分子間的靜電排斥力(electrostatic repulsion forces)而促進肌肉蛋白質的冷凍變性，因其淨正電荷分別為 7.59 和 9.74，而肉的 pH 值通常為 5.8~6.8。另一方面，中性胺基酸可提高冷凍貯藏期間魚類蛋白質的穩定性(Jiang and Lee, 1985)。

在冷藏魚，許多的革蘭氏陰性嗜冷性(psychrotropic)細菌能夠利用 TMAO 作為氧的來源，厭氧條件下死後的數日，在肉中即成為優勢菌。在冷凍魚，TMAO 被內源性脫甲基酶(demethylase)作用而產生的甲醛可能參與蛋白質交聯(cross-linking)，尤其鱈科魚類，是其蛋白質進行冷凍變性的反應之一。

環境的鹽度也會影響魚類脂質的組成。多元不飽和 C:18 脂肪酸含量一直都高，淡水魚的 C:20 和 C:22 脂肪酸含量低於海水魚。在洄游魚類，脂肪酸組成在產卵洄游過程中變化明顯(Love, 1970)。

2. 溫度。將魚移至溫度不同的環境中會導致新陳代謝的改變，暖水域和冷水域馴化魚的 ATP (adenosine triphosphate; 腺苷三磷酸)消耗速率會有所不同，但魚種類和貯藏溫度也是影響要因。死後貯藏期間 ATP 和肝醣的減少速率及乳酸蓄積的增加速率，暖水域馴化鯉魚肌肉高於冷水域馴化者(Abe and

Okuma, 1991)。將冷水域馴化帝王鮭(chikoon salmon) (10.7°C 和 12.4°C)貯存於 -1.2°C 至 6°C，回應溫度的升高所測定的 pH 值和 ATP/AMP 濃度變化，比馴化至 18.8°C 組高出 2.2 倍(Jerrett *et al.*, 2000)。馴化也影響膜磷脂質的脂肪酸組成，熱帶水域魚的粒線體膜(mitochondrial membrane)磷脂質的脂肪酸組成中，比起冷水域魚含有更多的飽和脂肪酸(Irving and Watson, 1976)。

3. 魚棲息深度。通常，每公克骨骼肌中的酵素活性隨著魚的最小棲息深度的增加而呈指數關係地下降，儘管種類之間的酵素活性變動相當大。活躍的表層游泳型魚類的乳酸脫氫酶(lactate dehydrogenase)和丙酮酸激酶(pyruvate kinase)活性遠高於深層生存的坐著等(deep-living sit-and-wait)魚類。在深層生存魚種中，底棲性表層魚類(bentopelagic fishes)像鼠尾鱈(rattails)和銀鱈(sable fish)的活性最高，這表明與大多數其它深層魚類相比，這些種類的索餌行為的運動性更大。深層生存魚類骨骼肌的蛋白質含量顯著低於淺層生存(shallow-living)魚的含量，而水分含量則略高，以平均而言，乳酸脫氫酶活性約 5 倍高於在淺層生存魚(Sullivan and Somero, 1980)。

4. 飼養狀況和性成熟度。密集飼養期間，尤其產卵後，魚消化系統的活性非常高，酵素易擴散至腹部皮瓣的肌肉，導致小型魚冷藏期間更多的自家消化(autolysis)而易使腹部裂開，尤其鱈

魚。先前曾提及的魚類肌肉主要組成成分含量的波動，這與生殖腺成熟的年周期(annual cycle)有關。多脂魚種如鮭魚和鯖魚的魚肉，脂肪含量從剛產卵後的 1~3% (濕重)經密集飼養後增至 20~30%，這同時影響了營養價值和貯藏時的變質變化。寡脂魚的性成熟度與蛋白質濃度的降低、肌肉水分含量的增加有關，在產卵後肌漿蛋白質(sarcoplasmic proteins)減少的幅度大於肌原纖維蛋白質(myofibrillar proteins)，而產卵後的密集飼養期間，以肌原纖維蛋白質的再生較快速。雄性魚生殖腺的成熟會導致較多的脂質下降，相對於雌性魚則以蛋白質的減少更明顯。用於製造生殖腺的組織蛋白(histones)的材料需求增加，這會造成魚肌肉蛋白質的鹼性胺基酸的部分損失。酵素水解後剩餘的其它胺基酸，例如甘胺酸、丙胺酸和脯胺酸(proline)可利用於合成膠原蛋白，使得剛產卵後它們在魚肌肉中有較高的含量。

5. 漁撈技術和去頭(decapitation)。決定漁獲物的性質之最重要因素為漁具(fishing gear)的機械效應(mechanical effects)、捕獲至拖上船之間的時間和船上的魚處置。根據漁具的不同，捕獲的魚可能停留水中多至數日，如在刺網中會受緊迫或耗竭(exhausted)、或沿海底拖網數小時而使漁獲物損傷與受到腸道內容物及底泥的污染。定置網捕獲的魚在定置網內可自由游動數小時，而手釣捕獲的魚通常幾分鐘內就拉上船，這些不

同的條件對肌肉中代謝過程的速率都會影響。

通常，捕撈後迅速宰殺和放血可延長僵直(rigor)發生的時間，因而延長冷藏魚的貯藏壽命，對一次網捕獲大量的小型魚實際上是不可行，但建議用於底棲、大型表層和養殖魚類。已有各種處理技術採用，例如棒打頭部、頭蓋穿刺(cranial spiking)、電擊(electrocution)和暴露於二氧化碳。根據魚的種類和狀況，各種處理對於最終下降後的肌肉 pH、以及僵直發生的延遲和貯藏壽命的延長等的影響都有所不同。高品質貯藏壽命的延長可能從數小時至數日不等，這通常適用於冷水域魚種，即捕撈上船時不會已是耗竭狀態。但一些溫水域魚類，若很快就穿刺和冷卻反而僵直提早發生，以及可能使肉質產生冷休克僵硬(cold-shocking stiffening)。

三、捕撈後的變化 (Sikorski and Kołakowski, 2011)

魚貯藏時，其組織的組成成分易生變化，此乃存在各種化學活性基團且當處於有利的條件下，可參與許多的反應(表 8)。再者於窒息(asphyxia)後，在活生物體中原本活性的生物控制系統也停止，故而受到各種的內源性酵素(endogenous enzymes)的水解作用，隨著捕撈後的時間增長，微生物酵素也參與分解組織。

剛離水的魚肉狀態取決於漁撈技術。如果魚鉤上或漁網內魚掙扎很激烈，隨後迅速宰殺和放血，肌肉中能量

供應化合物的儲備已經耗盡而無法回復，這結果是肉的高能量磷酸酯(high-energy phosphates)和肝醣含量很低。另一方面，充分靜止(rested)的魚立即宰殺，魚肉中這些化合物的含量仍多，這樣的魚若立即冷藏，可看出其特徵的現象變化過程(表 9)是不同的。

(一) 能量儲備耗盡的影響

核苷酸的降解： $ATP \rightarrow ADP + P_i \rightarrow AMP + P_i \rightarrow IMP + NH_3 \rightarrow Ino + P_i \rightarrow Hx$ + ribose 或 ribose-1-P，其中 ATP (腺苷三磷酸)、ADP (adenosine diphosphate) 為腺苷二磷酸、IMP (inosine mononucleotide) 為腺苷單磷酸、Ino (inosine) 為肌苷、Hx (hypoxanthine) 為次黃嘌呤、 P_i (inorganic phosphate) 為無機磷酸鹽。由於內源性酵素的活性，醣類在死後早期即出現(Gill, 2000)，IMP 逐漸減少，很大程度上 IMP 減少可能造成新鮮魚所需鮮美風味的損失。ATP 及其降解產物的濃度可作為一項測試，表示魚類鮮度從早期開始的下降情形，即 K 值變化： $K \text{ 值}(\%) = 100 (Hx + Ino) / (ATP + ADP + AMP + IMP + Ino + Hx)$ ，反映魚類鮮度的一項指標。一般而言，K 值 < 10% 表示初始鮮度(prime freshness)，K = 60% 時產品已不適合消費。然而由於冷藏期間不同種類和狀態的魚，其核苷酸的異化作用(catabolism)速率也有所差異，故這些數值必須與感官分析的結果一起判斷。

死後僵直(rigor mortis)現象是在肌漿(sarcoplasm)中鈣離子(Ca^{2+})存在下，肌肉

纖維的肌節(sarcomeres)中肌凝蛋白(myosin)和肌動蛋白(actin)微原纖維(microfibrils)之間相互作用而引起。對於魚類有其重要的實質意義，即魚體變僵硬且常變形，因此不適用於採用機械剖取魚片。另外，剛捕獲就立即剖取魚片，可能造成魚片長度的收縮最大達 40%。然而，只要保持在僵直狀態，漁獲物就處於最佳鮮度的狀態。在組織和魚體中，微生物菌群不斷成長的同時，也有更多的酵素變化發生而最終僵硬消失，新鮮度逐漸降低，最後變成不新鮮的和腐敗的，如表 9 所示。雖然冷藏牛肉在死後僵直階段之後可能費時數週達到所要的嫩化程度，海產食品通過僵直階段之後，通常數日內吸引人消費的屬性都消失。

(二) 含氮化合物的變化

魚肉蛋白質的水解(hydrolysis)最初是由內源性肌肉蛋白酶(proteinases)催化(Kołodziejska and Sikorski, 1995; 1997)，而未去內臟的小型魚受到腎臟和肝臟的組織蛋白酶(cathepsins)以及消化道內的消化酵素(digestive enzymes)催化。貯藏時間延長後，微生物酵素的作用也參與貢獻蛋白質的變化。通常，蛋白質和肌肉結構的部分斷片化(partial fragmentation)導致肉流變性質緩慢地變質，如表 9 所示。製造各種鹽漬和發酵海產食品時，蛋白質水解的變化(proteolytic changes)扮演關鍵作用(Kołakowski and Sikorski, 2000)。

表 8. 水產食品組成分的反應基團(reactive groups)

組織的化學組成分	參與氫鍵、化學鍵和疏水性交互作用的主要基團
醣類，羰基化合物	-OH, -CHO, -COOH, R ₂ C=O, -CH ₂ NHR, -C(OH)=C(OH)-
蛋白質和非蛋白態含氮化合物	-NH ₂ , -NHC(=NH)NH ₂ , -OH, -COOH, -SH, -S-S-, ArOH, -CH ₂ OPO ₃ ⁻ , -CH ₂ C(=CH ₂)COOH
脂質	-COOH, -OH, -CH=CH-, -CH=CHCH ₂ =CH=CH-, CH ₃ (CH ₂) _n CH ₂ -, -CH ₂ OPO ₃ ⁻
單寧類	ArOH, -CH=CHCOOH, -CH=CHCH ₂ OH, -OC(=CH ₂)-COOH
氧化產物	•O ₂ ⁻ , •OH, HO• ₂ , H ₂ O ₂ , RO•, ROO•, ROOH, ArO•, ArOO•,
礦物質組成分	Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Cu ²⁺ , Co ²⁺ , Zn ²⁺ , 其它陽離子

表 9. 在肌肉中的變化過程與其對捕獲魚的影響

捕撈後的階段	高能量磷酸酯、醣類	蛋白質和非蛋白態含氮化合物	脂質	感官的影響
在漁網、魚鉤或船上掙扎; 窒息	肌酸磷酸的去磷酸化、ATP 降解為 ADP、AMP、IMP、Ino、Hx、磷酸根、氨和核糖，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，鰓鮮紅，新鮮海藻般香氣，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，乳酸蓄積，pH 下降	在軟骨鯊目 (<i>Selachii</i>) 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羰基物類	魚皮顏色鮮明，外觀亮麗，鰓鮮紅，海藻般香氣，在軟骨鯊目有輕微的氨味，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，鰓鮮紅，海藻般香氣，在軟骨鯊目可感知氨味，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 (proteasomes) 等部分水解，非蛋白態含氮化合物變化	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，鰓色變淡，海藻香氣消失，略帶魚腥味，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，鰓灰褐色並略帶乳白色的粘液，魚腥味和氨不良氣味，魚體軟化
細菌性腐敗		許多蛋白質降解為肽及低分子量化合物，揮發性氣味產物蓄積	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

內源性和微生物酵素所催化非蛋白質含氮化合物的降解(degradation)，顯著影響海產食品的氣味。最典型的是氧化三甲胺(TMAO)還原為三甲胺(TMA)： $(\text{CH}_3)_3\text{NO} + \text{NADH} + \text{H}^+ \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{N} + \text{NAD}^+ + \text{H}_2\text{O}$ ，以及被去甲基化(demethylation)成為二甲胺(dimethylamine; DMA)及甲醛(formaldehyde)： $(\text{CH}_3)_3\text{NO} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{N} + \text{HCHO}$ 。

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： $(\text{CH}_3)_3\text{NO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2$ 。

不同揮發性化合物是經由胺基酸的降解而形成，包括胺類(amines)、醛類(aldehydes)、硫化物類(sulfides)、硫醇類(mercaptans)和短鏈脂肪酸類(short-chain fatty acids)，具有明顯另人不快的氣味。組胺酸、離胺酸、麩胺醯胺(glutamine)和精胺酸(arginine)是一些非揮發生物二胺類(biogenic diamines)的前驅物質，主要由微生物酵素的作用所生成。龍蝦、蝦和蟹中存在的內源性多酚氧化酶複合物(polyphenoloxidase complex)催化酪胺酸(tyrosine)的氧化而生成二羥基苯丙胺酸(dihydroxyphenylalanine; DOPA)和DOPA醌(DOPA chinone)，並繼續聚合形成甲殼類動物表層的高分子黑色色素，蛋白質中的半胱胺酸(cysteine)和離胺酸也涉入聚合反應。

(三) 脂質水解和氧化

魚類脂質的水解變化(hydrolytic changes)是內源性脂酶(lipases)和磷脂酶(phospholipases)所催化，捕撈後很快即開始。磷脂質(phospholipids)最易被水解，初期這些反應對海產食品的感官特性影響小，在脂質氧化的初期階段也是如此。之後，在冷藏期間透過微生物作用所生成脂質的水解產物和氧化二次產物，使不新鮮海產食品引起不良氣味的化合物持續增加。有關海產食品貯藏中的脂質變化，可參考 [Kołakowska \(2010\)](#) 報告。

(四) 影響變化速率的因素

魚類和貝類收穫後變化(postharvest changes)的速率，取決於種類特徵(species characteristics)和動物的狀態、來自捕撈技術的緊迫、捕撈船上的處置條件、放血和去內臟，並高度受到漁獲迅速冷卻的效率的影響。所有造成能量儲備(energy reserves)耗盡的條件都會縮短僵直發生的時間和僵直狀態的持續時間，從而也縮短了貯藏壽命。捕撈後立即宰殺或腦穿刺可延遲僵直的發生。處理過程中產生的瘀傷最易使微生物侵入，暴露陽光下有害皮膚呈色。於冰中迅速冷卻至 0°C 附近的溫度可降低所有生化的和微生物的變質過程的速率，並阻止有害化合物例如組織胺(histamine)或細菌毒素(bacterial toxins)的產生。

四、海產食品腐敗的起因

海產食品其初始狀態的任何變化都會造成氣味、滋味、外觀和質地等的接受程度的下降，這稱為腐敗(spoilage)，可歸因於海產食品中的酵素、化學或微生物活性所致 (Ghaly *et al.*, 2010)。Adebowale *et al.* (2008)指出死後僵直是魚類肌肉在死後立即發生的生化變化，導致肌肉的揉屈性(flexibility)喪失。內源性蛋白酶和脂酶活性、腐敗微生物和脂質氧化被認為是造成死後僵直後的貯藏期間腐敗或變質的原因(Ghaly *et al.*, 2010; Grant *et al.*, 2003)。

新鮮魚易腐敗，貯藏壽命短。一些因素會影響魚類作為加工原料或消費食品的品質，新鮮魚的腐敗是微生物活性所主導引起的，儘管不全如此，這取決於微生物種類。由於不當處置的物理性損傷可能影響魚體的完整性，導致品質降低或整條魚損失；在後續的處理操作時，也會更易使得新鮮魚加速水分流失及自家消化活性、條件性感染(opportunistic infection)與氧化反應。魚類脂質的反應會導致品質變質，特別在冷凍魚和乾燥魚。不論原因如何，腐敗所造成的感官變化，很大程度上決定了消費者對產品品質的感知。

(一) 自家消化的變化 (Sikorski and Kolakowski, 2011)

很早就知道魚類的腐敗至少有兩種類型：細菌的和酵素的。酵素活性造成魚類死後最初數日所發生自家消化的變化。Uchiyama and Ehira (1974)指出對於

鱈魚(cod)和黃鰭鮪(yellowfin tuna)，酵素性變化先行影響鮮度，而無關由細菌引起的變化。在其它種類如魷魚和鮭魚，酵素性變化先行並主導冷藏魚的腐敗樣式，至於其餘魚類整體品質的損失，除了微生物介入的影響，自家消化的貢獻程度不一。

1. 醱解：腺苷三磷酸(ATP)的降解。魚死後的醱解導致乳酸的蓄積，使肌肉的 pH 下降，並促使肌肉蛋白質上的淨表面電荷數減少，引起部分變性(denaturation)及失去部分的保水力。當魚死亡，死後僵直開始，肌肉中 ATP 含量降至約 1.0 $\mu\text{moles/g}$ ，這最終導致肌肉縮短，變成硬直(stiff)不能伸展。死後僵直中的魚通常不能夠切割魚片或加工，因魚體太硬而操作困難，且經常又扭曲變形，機械操作更不可行。死後僵直解除後，肌肉組織隨之變軟(鬆弛)，這與自家消化的變化併行一致。魚死後而被探討的最早自家消化變化之一的是 ATP 相關化合物的降解，也就是 K 值(前述)，K 值或鮮度指標主要是基於魚類貯藏期間肌肉中發生自家消化的變化而給予相對的鮮度評級(rating)。然而，採用感官品評技術並以訓練型品評員判定的貯藏壽命在根本未達最後的期限之前，有些魚類如大西洋鱈魚(Atlantic cod)就已達到最高點 K 值，因此，K 值不適合作為所有海洋有鱈魚類的鮮度指標。從日本魷(*Todarodes pacificus*)的研究，ATP 及其相關化合物的降解而增加的核糖含量，是

煮熟、乾燥和調味魷魚產品褐變的原因，因此保持魷魚原料的鮮度很重要 (Omura *et al.*, 2007)。

2. 自家消化涉及的蛋白質水解酵素。從魚肉中已分離出多種蛋白酶，這些蛋白質的水解斷裂所造成的影響常和組織的軟化(softening)有關。或許最受注目的舉例之一為自家消化的蛋白質水解 (autolytic proteolysis)，在表層(多脂魚)魚種例如鯡魚和柳葉魚(capelin)發生的腹部爆裂(belly-bursting)，這類型的組織軟化主要發生在夏季月份，當大量攝食尤其是橈足類(copepods)和磷蝦(euphausiids)構成的「紅色餌料 red feed」。

3. 組織蛋白酶(cathepsins)。屬酸性的蛋白酶，封存於稱為溶酶體(lysosomes)的微小胞器中，組織蛋白酶 L 導致肌肉的軟化，主要作用發生於冷凍/解凍的組織。

4. 鈣蛋白酶(calpains)。是細胞內的內切胜肽酶(intracellular endopeptidases)，鈣蛋白酶主要負責肉的死後自家消化，透過消化肌原纖維的 z-線(z-line)蛋白質。大多數鈣蛋白酶的活性位於生理 pH 值範圍，因此可合理地懷疑冷藏期間對肌肉軟化的重要性。適應較冷環境溫度的魚類比熱帶水域者更易受到鈣蛋白酶自家消化的影響。

5. 膠原蛋白酶(collagenases)。冷藏鱒魚(trout)肌肉的質地以儀器測量，結果顯示質地的劣化隨著膠原蛋白 V 型的溶解量而增加，可能由於自家消化的膠原蛋

白酶的作用(Sato *et al.*, 1991)。這些酵素很可能在長時間冰藏的魚或高溫下短期儲存時，肌節(myotome)裂開或崩解的起因。冷藏大蝦(prawn)由於組織的軟化而貯藏壽命較短，也是膠原蛋白酶所引起 (Nip *et al.*, 1985)，膠原蛋白酶存在大蝦的肝胰臟(消化器官)。

6. 冷凍貯藏期間自家消化的變化。氧化三甲胺(TMAO，存在許多海洋硬骨魚的滲透調節化合物)的還原(reduction)通常是細菌的作用，但有些魚種的肌肉組織中存在能將 TMAO 分解成二甲胺(DMA)和甲醛的酵素，甲醛會引起肌肉蛋白質的交聯，使肌肉韌化(toughening)與保水力下降，該酵素稱為氧化三甲胺酶(TMAO-ase)或氧化三甲胺脫甲基酶(TMAO demethylase)，最常見於鱈科魚類(gadoid fishes) (鱈魚家族 cod family)。大多數的氧化三甲胺脫甲基酶都是膜結合型，當因冷凍或加入界面劑的溶解而使組織細胞膜破壞時，活性就變成最高。在深色(紅色)肌肉的活性高於在白色肌肉，其它如魚腎臟、脾臟和膽囊等組織中的酵素量特別高。因此，冷凍貯藏魚要完全避免韌化，魚漿(minced fish)中一定要完全不含器官組織，例如鱈魚科的腎臟。

防止冷凍魚的自家消化產生甲醛的最實用方法是 -30°C 以下儲存魚類，盡量減少溫度的波動，避免不當處置或凍結前魚體受擠壓。影響新鮮魚和冷凍魚的可食用性之自家消化的變化整理列於表

10。通常，造成自家消化之最重要單一因素是肌肉細胞的物理性破壞，許多自家消化酵素原位於分散的膜結合處(membrane-bound packages)而與基質隔離，當受到物理性的不當作業會破裂釋出而接觸基質。即使細菌汙染量相當低，冰或其它方式造成魚體的損傷也會嚴重影響可食用性和魚片製成率。

(二) 酵素性變質(enzymatic deterioration) (Olatunde and Benjakul, 2018b)

受內源性酵素降解蛋白質的過程即自家消化，在死後僵直結束後就立即開始，這過程為細菌生長創造了有利的環境(Ghaly *et al.*, 2010)。海產食品感官性質的改變可歸因於蛋白酶和脂酶(Engvang and Nielsen, 2001)，即使冷藏和冷凍貯藏，海產食品的自家消化仍以緩慢的速率進行(FAO, 2005)，但若貯藏不當，透過內源性和微生物的蛋白酶介導的過

程，蛋白質迅速降解。胰凝乳蛋白酶(chymotrypsin)、組織蛋白酶、胰蛋白酶(trypsin)、脂酶和磷脂酶存在水產品的肝胰臟(hepatopancreas)、脾臟(spleen)和幽門盲腸(pyloric ceca)，胃蛋白酶(pepsin)則位於胃(Odedeyi and Fagbenro, 2010)。常發生的魚腹部爆裂，就是魚內臟酵素作用而使蛋白質快速分解。海產食品貯藏和加工過程中，和甲醛產生一起的質地變化(肉韌化)也是酵素活性所致(Ghaly *et al.*, 2010)。有些魚類存在氧化三甲胺脫甲基酶將 TMAO 去甲基化而生成二甲胺(DMA)和甲醛，誘發甲醛的形成(Goncalves and de Oliveira, 2016; Leelapongwattana *et al.*, 2005)。甲醛經由亞甲基橋接(methylene bridging)而與蛋白質交聯，造成魚類肌肉的韌化且保水力降低(Immaculate and Jamila, 2018)。蝦類的黑變(黑色色素形成)也是蝦中的酪胺酸

表 10. 冷藏魚中自家消化的變化整理

酵素	基質	變化	預防/抑制
糖解酵素	肝醣	肌肉中，乳酸生成、組織 pH 下降、保水力降低； 高溫僵直可能造成肉質裂開	可能的話，應讓魚在 0°C 附近通過僵直階段 要避免僵直前的緊迫
自家消化酵素 (涉及核苷酸降解)	ATP, ADP, AMP, IMP	新鮮魚風味消失、次黃嘌呤帶來苦味(較後階段)	同上述 處置不當或擠壓會加速裂解
組織蛋白酶	蛋白質	組織軟化、造成加工上困難或不可行	貯藏和卸貨過程中處置粗暴
胰凝乳蛋白酶、胰蛋白酶、羧基肽酶	蛋白質	在表層魚類(腹部爆裂)內臟腔的自家消化	凍結/解凍重複或長時間冷藏產生的問題
鈣蛋白酶	肌原纖維蛋白質	軟化、甲殼類脫殼引起的軟化	移除鈣因而預防活化?
膠原蛋白酶	結締組織	魚片裂開、軟化	結締組織降解與冷藏時間及溫度有關
氧化三甲胺脫甲基酶	TMAO	冷凍鱈魚科魚類中甲醛引起的肉質韌化	魚貯藏在溫度 ≤ -30°C 物理性損傷和冷凍/解凍促進 甲醛引起的肉質韌化

酶 (tyrosinase) 或多酚氧化酶 (polyphenol oxidase) 作用所致 (Sae-Leaw *et al.*, 2017)。

蛋白質水解的產物 (游離胺基酸和胜肽) 可作為微生物成長的營養物質，導致於腐敗以及生物胺 (biogenic amines) 的形成 (Fraser and Sumar, 1998; Ghaly *et al.*, 2010)。溫度和 pH 是影響蛋白酶活性的因素，大多數蛋白酶的最適 pH 值落在鹼性和中性範圍內 (Ghaly *et al.*, 2010)。透過內源性或微生物的酵素作用和代謝，TMAO 被還原為 TMA 和其它鹼性揮發物而提高貯藏海產食品的 pH (Leelapongwattana *et al.*, 2005; 2008)。

海產食品中的脂肪可被脂酶或磷脂酶水解 (Aryee *et al.*, 2007; Kaneniwa *et al.*, 2004)。單酸甘油酯、雙酸甘油酯和三酸甘油酯 (mono-, di- and triglycerides) 的水解，是水存在時由三醯基甘油醯基水解酶 (triacylglycerol acylhydrolase; EC 3.1.1.3) 所誘導 (Fernandes, 2016)。海產食品中釋出的游離脂肪酸易氧化而生成不良氣味，特別是魚腥味 (fishy odor)，魚腥味與醛類有關，主要來自多元不飽和醛 (polyunsaturated aldehydes) (Maqsood *et al.*, 2014)。放血的魚其魚腥味強度比未放血者弱 (Maqsood *et al.*, 2014)。此外，主要存在於鰓或皮膚的脂氧合酶 (lipoxygenase) 也會誘導貯藏魚的氧化，特別貯藏時間增長時 (Sae-leaw *et al.*, 2013)。

(三) 微生物的作用 (Loreal and Dalgaard, 2014; Olatunde and Benjakul, 2018b)

1. 微生物變化。在有鱈魚類、甲殼類動物和軟體貝類等的原料和產品中，微生物的存在、生長和活性都會影響其腐敗和貯藏壽命，為避免造成缺陷和貯藏壽命短的問題，相關微生物的評估和管理就非常重要。水產品中的眾多微生物之中，僅一些對腐敗是重要的，貯藏期間常觀察到稱為特定腐敗生物 (specific spoilage organisms; SSO) 概念之微生物的生長和活性模式。在剛加工、生鮮或輕度保藏 (lightly preserved) 魚肉，通常 SSO 存在濃度非常低，僅及總微生物菌群 (total microflora) 的一小部分。但其後的貯藏中，SSO 比其餘微生物菌群的生長更快，產生具有不良風味的代謝物，最後導致產品被拒受 (圖 1)。SSO 通常由單一或一些微生物菌種組成，在感官評定達腐敗的該時間點的產品中，所發現的微生物菌群通常包括數種微生物群，而當感官評定的腐敗程度已達明顯階段時，SSO 存在的一般濃度約 10^7 cell/g 或 colony/g。

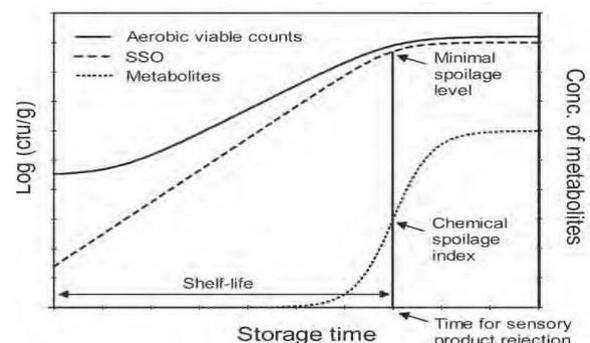


圖 1. 特定腐敗生物 (specific spoilage organisms; SSO) 概念—新鮮魚貯藏期間的總生菌數、SSOs 和透過 SSOs 所產生代謝物的典型變化。

2. 棲息地不同水生動物的微生物菌群。捕撈或漁獲水生動物的微生物菌群，大程度上取決於所生活水中的微生物菌群(microflora)。微生物都存在於外部表面(如魚皮、鰓部和腸道)，健康水生動物的肌肉組織是無菌的。可培養微生物的濃度是變動的，一般而言，皮膚 $10^2\sim 10^5$ cfu/cm²，鰓部 $10^3\sim 10^7$ cfu/g，腸道 10 至 $>10^8$ cfu/g，腸道微生物的濃度變動大，與水生動物的食物攝取有關。棲息溫度較高，在水中和水生動物中通常可培養的微生物濃度較高，但水的鹽度對微生物的總濃度幾乎沒有影響(Cahill, 1990; Horsley, 1977; Liston, 1980; Okuzumi and Awano, 1983; Yoguchi *et al.*, 1990; Yoshimizu and Kimura, 1976)。至於捕撈方法的影響，拖網捕獲的有鰭魚類比起延繩釣捕獲的同類魚，魚皮和鰓部上的微生物濃度可高達 10~100 倍(Shewan, 1961)。

剛捕獲或漁獲的有鰭魚類、甲殼類和貝類在魚皮、外殼和鰓部存在的微生物屬或群都已被廣泛探討。主要的革蘭氏陰性菌群為：(1) 不動桿菌屬(*Acinetobacter*)和莫拉氏菌屬/冷桿菌屬(*Moraxella/Psychrobacter*)，(2) 假單胞菌屬(*Pseudomonas*)和希瓦氏菌屬(*Shewanella*)，(3) 黃桿菌屬(*Flavobacterium*)和嗜胞菌屬(*Cytophaga*)，(4) 弧菌屬(*Vibrio*)和發光桿菌屬(*Photobacterium*)，(5) 氣單胞菌屬(*Aeromonas*)，(6) 腸桿菌科

(*Enterobacteriaceae*)。優勢的革蘭氏陽性菌群為球菌類(cocci)，主要是微球菌屬(*Micrococcus*)、棒狀桿菌屬(coryneforms)和包含桿菌屬(*Bacillus*)、梭菌屬(*Clostridium*)和乳酸菌之桿菌(rods)。綜合許多研究數據，有關水溫和鹽度的影響或如底層(dermersal)或表層(pelagic)動物類型對於微生物的屬及/或群的分佈百分比的影響很少。但在淡水中的動物，鈉需要種類的弧菌屬和發光桿菌屬極罕見存在，反而氣單胞菌屬和腸桿菌科相對更重要。此外，黃桿菌屬-嗜胞菌屬(*Flavobacterium-Cytophaga*)菌群似在海洋動物中居主導者較少見，在熱帶水域的桿菌屬、微球菌屬和腸桿菌科所占的百分比往往高於在溫帶水域者。從棲息地不同水生動物的微生物菌群之間的差異並不明顯，這有可能是由於採用了只根據項目不多的表型特徵(phenotypic characteristics)而過於簡單的菌種鑑識方案所致(Cahill, 1990; Gram and Huss, 2000; Horsley, 1977; Karunasagar and Karunasagar, 1991; Liston, 1980; Shewan, 1962)。

由於水生動物腸道中的微生物濃度高，加工過程中產品的污染就顯得重要且難以避免。消化道發達的海洋魚類含有特定的腸道微生物菌群，由包括螢光發光菌(*Photobacterium phosphoreum*)的海洋弧菌屬(vibriosis)組成，而簡單消化道的魚類如未成熟魚則含有更複雜的腸道菌群，這反映出水中和餌料中的微生物菌

群(Sera and Ishida, 1972; Yoshimizu and Kimura, 1976)。一些研究數據顯示，弧菌屬/發光桿菌屬、假單胞菌屬和腸桿菌科在海洋魚類的腸道菌群中占主導地位，反之腸桿菌科、氣單胞菌屬和假單胞菌屬在淡水種類的腸內含量中占多數，但是，不動桿菌屬/莫拉氏菌屬、乳酸菌、酵母和包括擬桿菌屬(*Bacterioides*)和梭菌屬的完全厭氧微生物(strictly anaerobic microorganisms)等也可能高濃度存在。

3. 微生物的腐敗 (microbial spoilage)。剛捕獲魚類和貝類常帶有種特異的風味(species-specific flavor)，冷藏數日後就消失。當繼續貯藏一段時間後不良風味就逐漸產生，一般是氨味般(ammonia-like)、硫味的(sulphurous)、麥芽般(malt-like)或酸敗的(rancid)。比較魚肉的不良風味，可了解海產食品腐敗時微生物活性的重要性：(1)滅菌，(2)接種特定的微生物，或(3)天然污染。這些研究顯示許多產品的貯藏壽命短，可透過其微生物菌群和化學特性來解釋。

許多有其加工重要性的魚類和其它水生動物都生活在冷水域，它們的天然微生物菌群包括在溫度 -2°C 至 0°C 以上的冷藏產品中能快速生長的耐冷性菌種(psychrotolerant species)。這解釋許多冷水域魚種在冰藏中的貯藏壽命(12~18日)較短，相較於熱帶的白肉魚貯藏 0°C 時達18~35天(Dalgaard and Huss, 1997; Gram, 1989)。此外，一些魚類、甲殼類動物和軟體類動物肉含的氧化三甲胺(TMAO)，

可刺激微生物的生長和活性。一般而言，淡水產比海水產動物的TMAO含量更少，但兩棲息地都存在的種類彼此的含量差異變動很大(Hebard *et al.*, 1982)。氣單胞菌屬、交替單胞菌屬(*Alteromonas*)、多數的腸桿菌科(*Enterobacteriaceae*)、希瓦氏菌屬(*Shewanella*)和弧菌屬(*Vibrio*)、以及包括所有海洋發光細菌的發光桿菌屬(*Photobacterium*)都可將TMAO還原成三甲胺(TMA)，這樣的厭氧呼吸(anaerobic respiration)有助於它們在氧氣受限狀況下的生長，例如真空包裝或調氣(modified-atmosphere)包裝產品(Barret and Kwan, 1985; Proctor and Gunasalus, 2000)。TMA貢獻腐敗海產食品(spoiled seafoods)的典型氨味般(ammonia-like)和魚腥味(fishy)之不良氣味，特別在pH值高於約6.5的產品(Castell and Triggs, 1955)。且同牛肉和豬肉相比，有鱈魚類、甲殼類動物和軟體類動物在僵直後的pH值較高，這也關係於較短的貯藏壽命。白肉底層有鱈魚類和甲殼類的pH值約6.5至7以上，而表層紅肉魚如鮪魚、魷魚(鬼頭刀，mahi-mahi)、鯖魚和長嘴硬鱗魚(garfish)的pH值低至~5.8。軟體動物的pH值與白肉有鱈魚相似，但其碳水化合物(2.5~5.0%)較豐富，相對的有鱈魚類和甲殼類的含量在0.5%以下。其結果，在降低的pH下發酵類型的腐敗，對軟體動物而言是常態的，但其它海產食品很罕見，除非也加入碳水化合物(Bremner and

Statham, 1983; He *et al.*, 2002; ICMSF, 1998; López-Caballero *et al.*, 2000; Vasakou *et al.*, 2003)。最後，海產食品中高濃度存在的游離胺基酸會被腐敗微生物代謝，例如蝦中的精胺酸、及紅色肉海洋有鱈魚中的組胺酸(Abe, 1983; Chinivasagam *et al.*, 1998)。

利用來自海產食品的許多微生物生產胞外蛋白質水解酵素已有許多的商業化(Kobatake *et al.*, 1992; Venugopal, 1990)。不過，海產食品腐敗的微生物通常產生的不良風味是從肌肉萃取物(muscle extractives)中的基質，蛋白質水解活性對生鮮海產食品的腐敗並不重要(Karnop, 1982; Lerke *et al.*, 1967)。微生物蛋白質分解酵素的評定主要針對生鮮海產食品，故也有必要繼續研究包括輕度保藏和半保藏(semi-preserved)的海產食品。

海產食品很容易受到條件性(opportunistic)和病原性(pathogenic)微生物的侵入。棲息地屬微生物豐富的環境，即主要決定了海產食品中的微生物含量(Ghaly *et al.*, 2010; Kuley *et al.*, 2017)。通常，海產食品的腐敗大部分是由和產生生物胺(biogenic amines)、醇類、組織胺、腐胺(putrescine)、硫化物、有機酸、醛類和酮類等關連的微生物的生長和代謝引起(Kuley *et al.*, 2017)。嗜冷菌(psychrophilic bacteria)是造成冷藏或冷凍海產食品的腐敗的主要微生物群。Sivertsvik *et al.* (2002)發現好氧(aerobic)或

兼性厭氧(facultative anaerobic)嗜冷菌的革蘭氏陰性菌，例如莫拉氏菌屬(*Moraxella*)、腐敗希瓦氏菌(*Shewanella putrefaciens*)、不動桿菌屬(*Acinetobacter*)、假單胞菌屬(*Pseudomonas*)、發光桿菌屬(*Photobacterium*)、氣單胞菌屬、黃桿菌屬(*Flavobacterium*)和弧菌屬(*Vibrio*)是海產食品中的主要腐敗菌，而特定腐敗生物如希瓦氏菌屬(*Shewanella*)、磷光發光菌(*Photobacterium phosphoreum*)和假單胞菌等是造成腐敗的主因(Gram and Dalgaard, 2002)。

革蘭氏陰性菌是海產食品腐敗的主要貢獻者，但連續加工或貯藏/運輸時間的延長也提供革蘭氏陽性菌有機會變成優勢菌進而導致腐敗(Al Bulushi *et al.*, 2010)。Dalgaard (2000)指出革蘭氏陰性菌的磷光發光菌和乳酸菌(lactic acid bacteria)兩者都是魚類的主要腐敗菌。革蘭氏陽性菌如微球菌屬、棒狀桿菌屬(*Corynebacterium*)、桿菌屬、葡萄球菌屬(*Staphylococcus*)、梭菌屬、鏈球菌屬(*Streptococcus*) (Al Bulushi *et al.*, 2010)和熱死環絲菌(*Brochothrix thermosphacta*) (Fall *et al.*, 2010; Lalitha *et al.*, 2005)也確認是海產食品中的腐敗微生物。因而可以推斷革蘭氏陰性和革蘭氏陽性菌兩者都負責海產食品的腐敗，可是採樣地點、地理位置和捕撈方法才是決定微生物類型和數量的因素(Ghaly *et al.*, 2010)。組織中的低分子量物質例如小分子胜

肽、碳水化合物和游離胺基酸，被微生物利用作為生長的能量來源和一些副產物的生成，包括生物胺 (Masniyom, 2011)、組織胺 (Visciano *et al.*, 2012)、含硫化物 (Varlet and Fernandez, 2010) 和其它組成分。

一些其餘細菌的酵素活性，例如耐冷腸桿菌 (psychrotolerant Enterobacteria)、弧菌屬 (*Vibrio* spp)、氣單胞菌屬和腐敗希瓦氏菌 (*S. putrefaciens*) 等可將海產食品中的氧化三甲胺 (TMAO) 還原為會產生魚腥味的三甲胺 (TMA) (Arfat *et al.*, 2015; Lidbury *et al.*, 2014)。TMA 的產生伴隨次黃嘌呤的增加，後者使海產食品帶有苦味 (Tikk *et al.*, 2006)。次黃嘌呤的產生由內源性酵素誘導或者更快地透過細菌誘導核苷酸 (肌苷或肌苷酸) 的分解 (Masniyom, 2011; Varlet and Fernandez, 2010; Visciano *et al.*, 2012)。

4. 特定腐敗生物。生鮮冷藏和好氧貯藏 (aerobically stored) 海產食品的腐敗，主要是由硫化氫 (H_2S) 產生的希瓦氏菌屬細菌和假單胞菌屬引起的 (表 11)，但這些革蘭氏陰性和非發酵性桿菌的分類正改變中。在漁產品，硫化氫產生的希瓦氏菌屬細菌在鐵洋菜 (iron agar) 培養基使用注入塗佈時，常被當作黑色菌落分離，然後以數量不多的表型試驗 (phenotypic tests) 鑑定為腐敗希瓦氏菌。最近已經得知這些硫化氫產生菌是由一些希瓦氏菌屬組成，常出現於幾種漁產品的是波羅的海希瓦氏菌 (*Shewanella baltica*)

(Fonnesbech Vogel *et al.*, 2005; Satomi *et al.*, 2006; Stenström and Molin, 1990; Ziemke, 1998)。

通常，假單胞菌屬 (*Pseudomonas*) 都未被鑑定至菌種層次 (species level)，但菌株類似於海產食品中常見的莓實假單胞菌 (*Ps. fragi*)、螢光假單胞菌 (*Ps. fluorescens*) 和戀臭假單胞菌 (*Ps. putida*)，而隆德假單胞菌 (*Ps. lundensis*) 是希臘產好氧冷藏海水魚的主導腐敗菌群 (Gillespie, 1981; Stenström and Molin, 1990)。假單胞菌屬 (*Pseudomonas* spp.) 無法還原 TMAO，且在氧氣受限的條件下生長明顯減緩。其它的細菌也可能影響生鮮冷藏和好氧貯藏海產食品的腐敗，因而磷光發光菌 (*P. phosphoreum*) 可能負責 TMA 生成，以及貢獻於好氧貯藏各種冷藏魚的腐敗。參見 Dalgaard (1998) 綜述和針對不同魚類的研究 (Dalgaard *et al.*, 2006; Olafsdottir *et al.*, 2006a; 2006b)。另外，具有脂質水解 (lipolytic) 能力的靜止嗜冷桿菌 (*Psychrobacter immobilis*) 是海水魚和淡水魚的主導腐敗菌群，儘管腐敗潛在性低，但可能促進沙丁魚的酸敗型腐敗 (rancid spoilage) (Gennari *et al.*, 1999; González *et al.*, 2000)。

儲存在高 CO_2 濃度調氣包裝的新鮮海產食品，磷光發光菌 (*P. phosphoreum*) 不論發光和非發光變種都是重要的腐敗微生物 (表 11)。磷光發光菌的菌種群是異質性的 (heterogeneous)，自海洋食品分離的菌種可能含有數種，包括魚腸發光桿

菌(*P. iliopiscarium*) (Ast and Dunlap, 2005; Dalgaard *et al.*, 1997; Olofsson, *et al.*, 2007)。在真空包裝新鮮冷藏海產食品，明亮發光桿菌(*P. phosphoreum*)和產生硫化氫的希瓦氏菌屬(*Shewanella*)菌種兩者的相對重要性，可能取決於兩者的初始濃度。去殼二枚貝軟體類即剝殼取出的肉，當儲存於真空或減少氧氣取得的其它方式，其腐敗是發酵型的，但微生物

種類仍未鑑定(Bremner and Statham, 1983; Kim *et al.*, 2002; Vasakou *et al.*, 2003)。調氣包裝冷藏淡水產水產品或不含 TMAO 的產品等的腐敗仍需繼續研究，例如關於乳酸菌的鑑定和氣單胞菌屬的重要性(表 11)。在調氣包裝冷藏熱帶產海產食品中發現高濃度的氣單胞菌屬，很可能就是特定腐敗生物(表 11)。

表 11. 生鮮和輕度保存海產食品的特定腐敗生物群

海產食品	常態的特定腐敗微生物	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 (<i>Shewanella</i>) ^a	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(<i>Pseudomonas</i> spp.)	氨、酯類、硫化物但不含硫化氫
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(<i>Photobacterium phosphoreum</i>)	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、酪胺、乙醯甲基甲醇(acetoin)、丁二酮、硫化氫
來自熱帶淡水域的種類	氣單胞菌屬(<i>Aeromonas</i> spp.)	?
生鮮及輕度保藏產品貯藏於室溫	氣單胞菌屬 弧菌屬(<i>Vibrio</i> spp.)/發光桿菌屬 (<i>Photobacterium</i> spp.) 腸道細菌科(<i>Enterobacteriaceae</i>) 糞腸球菌(<i>Enterococcus faecalis</i>)	TMA、硫化物、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、酪胺、乙醯甲基甲醇、丁二酮、硫化物 TMA、生物胺、醇類、醛類、硫化物

^a 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(*Brochothrix 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)。

對冷藏的輕度保藏海產食品，乳酸菌似是最重要的腐敗微生物群(表 11)。但要鑑定造成腐敗的特定腐敗生物很複雜，且隨產品特性也會變動，包括初始的微生物菌落、氯化鈉、pH、燻煙組成分、化學防腐劑和包裝，很可能都和所觀察到的各種腐敗模式有關連(表 11)。根據儲存溫度和水活性(water activity)，木糖葡萄球菌(*Staphylococcus xylosum*)、嗜鹽桿菌(*Halobacterium salinarium*)和黴菌(moulds)被認為是日曬熱帶魚乾的腐敗微生物(Doe and Heruwati, 1988)。

海產食品中的微生物能透過幾種方式而交互作用，包括基質競爭和代謝物抑制(Gram *et al.*, 2002; Jørgensen *et al.*, 2000)，這可影響它們的腐敗活性，以及 Joffraud *et al.* (2001)發現不同腐敗菌的混合比起個別菌種的菌株混合，產生的不良氣味更強和特定代謝物濃度更高。這樣的相互作用對海產食品的腐敗和貯藏壽命的重要性如何，很值得再深入研究。

五、化學性變敗(Olatunde and Benjakul, 2018b)

一般而言，海產食品富含脂質，特別是含長鏈多元不飽和脂肪酸(polyunsaturated fatty acids)的脂質(Venugopal and Gopakumar, 2017)。脂質在海產食品的不良風味和不良氣味的產生與營養價值的損失上都扮演主要的作用(Mariutti and Bragagnolo, 2017)。脂溶性維生素和其它化合物的損失也是脂質

氧化引起(Kolakawska and Bartosz, 2014; Souza and Bragagnolo, 2014)。

脂質氧化機制包括幾個階段，從脂肪的醯基鏈(acyl chain)移走不穩定的氫原子可引發自由基產生，金屬、離子、輻射和熱都是催化因子。自由基與氧迅速反應形成過氧化自由基(peroxy radical)，進一步從另一個脂肪醯基鏈中奪取氫原子，從而產生新的自由基和氫過氧化物(hydroperoxide)。然後新的自由基繼續加入連鎖反應(Ladikos and Lougovois, 1990; Waraho *et al.*, 2011)。

當自由基累積後會形成非自由基產物而中止脂質氧化(Schneider, 2009)。氧化速率受到氧可利用性、光、金屬以及水分、溫度和脂質不飽和度等左右(Maqsood and Benjakul, 2010)。然而，初級氧化產物的氫過氧化物不穩定，繼續分解、氧化而形成脂質氧化二級產物。因此，初級(游離脂肪酸、双烯類 dienes 和過氧化物 peroxides)和二級(醛類、三烯類 trienes 和羰基物 carbonyls)產物都是由脂質氧化過程產生的。總之，氧化產物的數量和類型取決於氧化反應的程度和脂肪酸組成(Berton-Carabin *et al.*, 2014)。Mariutti and Bragagnolo (2017)指出宰殺前作業(物理性損傷和緊迫)、宰殺後作業(冷收縮 cold shortening 和嫩化 tenderization 技術、溫度和 pH)和加工參數(材料品質、加工溫度、縮小尺寸、添加物、包裝種類和流通及儲存條件)是影響氧化程度和速率的因素。

脂質氧化可透過促氧化劑 (prooxidants) (血紅素、肌紅素和細胞色素 c) 的誘導而發生 (Ghaly *et al.*, 2010)。主要存在於魚類血液中的去氧型 (deoxygenated) 或氧化型 (oxidized) 血紅素即是促氧化劑，會促進脂質氧化 (Undeland *et al.*, 2005)。放血可減緩脂質氧化，這與血液中促氧化劑的減少有關 (Maqsood *et al.*, 2014; Secci and Parisi, 2016)。除了海產食品不良風味的產生之外，當二級氧化產物與蛋白質、胺類和胨肽類反應時，由於使蛋白質氧化而喪失於功能性 (functionality) (Estevez and Luna, 2017)。肌原纖維和肌漿蛋白質變性也是歸因於這些蛋白質與脂質水解所形成游離脂肪酸之間的交互作用所致 (Edwards *et al.*, 2008)。

六、生鮮魚的感官變化 (Loreal and Dalgaard, 2014)

魚冰藏期間，最早看到的感官變化 (sensory changes) 與外觀、質地有關，而最明顯的變化為死後僵直發生。魚死後立即肌肉全部鬆弛，這樣軟而彈性的質地通常持續數小時，之後肌肉收縮。當變得硬而僵時，魚體無法彎曲，亦即進入死後僵直的狀態，這狀態通常持續一日或冰藏中時間更久些，然後僵直解除。解僵後的肌肉再度鬆弛與變軟，但不再如僵直前那般的彈性。僵直發生和解除的速率因魚種不同而異，並受到棲息溫度、捕撈後處置、魚體大小和魚體狀態等影響。Abe and Okuma (1991) 指出

鯉魚 (*Cyprinus carpio*) 死後僵直的發生，取決於海水溫度和貯藏溫度的差異，當兩者的差異大時，從死亡至僵直發生的時間短，反之亦然。

如果魚受餓及耗盡肝醣儲備、或者受緊迫，死後僵直在死後立即或不久就開始。用擊暈 (stunning) 和宰殺 (killing) 魚的方法也會影響僵直的發生。以低體溫 (hypothermia) (魚在冰水中宰殺) 的擊暈和宰殺，僵直的發生最快速，而敲打頭部者則延遲至 18 小時 (Azam *et al.*, 1990; Proctor *et al.*, 1992)。

當要切取魚片時，魚是處於硬直前或硬直中階段，死後僵直在加工上的意義就顯得非常重要。硬直中魚體是完全僵硬的，切片製成率非常差，若貿然就粗糙處置將導致魚肉裂開。如果硬直前將魚片去除骨骼，肌肉可自由收縮，因而在硬直開始發生之後魚片會縮短，在暗色肌肉 (dark muscle) 可能收縮高達 52%，而白色肌肉可達原長度的 15% (Buttkus, 1963)。如果硬直前的魚烹煮，質地會變得很柔軟和糊狀的，反之硬直中的魚被煮，會是質地韌但不柴，硬直後的肉被烹調則變得緊實、多汁和有彈性。僵直前整條魚和魚片被冷凍，如果在低溫下小心地解凍，可得到品質良好的產品，此乃使凍結肉有足夠的時間漸進地通過死後僵直的階段。

鮮度是消費者確定魚品質的關鍵因素。在市場和卸貨地點，生鮮魚類的感官品評是透過外觀、質地和氣味的評

定。大多數評分系統是根據貯藏在融冰 (melting ice) 中的期間所發生的變化。必須記住特徵的變化會隨著貯藏方法而改變，貯藏在無冰的冷藏條件下魚外觀不會變化如同冰藏魚那樣多，但魚腐敗更快速，因而需要評估其煮熟魚的風味。因此，了解魚的時間和溫度履歷應是捕撈上岸時必不可少的。在魚的死後變化中，特徵的感官變化在很大程度上取決於魚種類和貯藏方法。有關魚類品質、鮮度、食用品質以及貯藏壽命等的評定方法，參考 [Alasalvar et al., 2011](#)、[Green, 2011](#)、[Toldra and Neig, 2016](#) 等報告。

七、參考文獻

- Abe, H. (1983) Distribution of free L-histidine and its related compounds in marine fishes. Bull. Jap. Soc. Sci. Fish. 49: 1683–1687.
- Abe, H., E. Okuma (1991) Rigor-mortis progress of carp acclimated to different water temperatures. Bull. Japan Soc. Sci. Fish. 57: 2095–2100.
- Adebowale, B., L. Dongo, C. Jayeola, S. Orisajo (2008) Comparative quality assessment of fish (*Clarias gariepinus*) smoked with cocoa pod husk and three other different smoking materials. J. Food Technol. 6: 5–8.
- Alasalvar, C., J.M. Grigor, Z. Ali (2011) Practical evaluation of fish quality by objective, subjective, and statistical testing. In: Handbook of Seafood Quality, Safety and Health Applications, 1st edition, edited by Alasalvar, C., Shahidi, F., Miyashita, K., Wanasundara, U., Blackwell Publishing Ltd. 13-28.
- Al Bulushi, I.M., S.E. Poole, R. Barlow, H.C. Deeth, G.A. Dykes (2010) Speciation of Gram-positive bacteria in fresh and ambient-stored sub-tropical marine fish. Intl. J. Food Microbiol. 138: 32–38.
- Arfat, Y.A., S. Benjakul, K. Vongkamjan, P. Sumpavapol, S. Yarnpakdee (2015) Shelf-life extension of refrigerated sea bass slices wrapped with fish protein isolate/fish skin gelatin-ZnO nanocomposite film incorporated with basil leaf essential oil. J. Food Sci. Technol. 52: 6182–6193.
- Aryee, A.N.A., B.K. Simpson, R. Villalonga (2007) Lipase fraction from the viscera of grey mullet (*Mugil cephalus*): Isolation, partial purification and some biochemical characteristics. Enzyme Microbiol. Technol. 40: 394–402.
- Ast, J.C., P.V. Dunlap (2005) Phylogenetic resolution and habitat specificity of members of the *Photobacterium phosphoreum* species group. Environmental Microbiol. 7: 1641–1654.
- Azam, K., I.M. Mackie, J. Smith (1990) Effect of stunning methods on the time of onset, duration and resolution of rigor in rainbow trout (*Salmo gairdneri*) as measured by visual observation and analysis for lactic acid, nucleotide-degradation products and glycogen. In: Chilling and Freezing of New Fish Products. Sci. Tech. Froid. 1990-3, Proceedings of the meeting of Commission C2 I.I.F.-I.I.R. Aberdeen, 351-358.

- Barret, E.L., H.S. Kwan (1985) Bacterial reduction of trimethylamine oxide. *Ann. Rev. Microbiol.* 39: 131–149.
- Berton-Carabin, C.C., M.H. Ropers, C. Genot (2014) Lipid oxidation in oil-in-water emulsions: Involvement of the interfacial layer. *Comprehensive Rev. Food Sci. Food Safety* 13: 945–977.
- Botana, L.M. (2009) *Seafood and Freshwater Toxins: Pharmacology, Physiology and Detection*, edited by Botana, L.M., 2nd edition, Boca Raton, FL: CRC Press.
- Bremner, H.A., J.A. Statham (1983) Spoilage of vacuum-packed chill-stored scallops with added lactobacilli. *Food Technol.* 35: 284–287.
- Buttkus, H.J. (1963) Red and white muscle of fish in relation to rigor mortis. *J. Fish. Res. Bd. Canada* 20: 45–58.
- Cahill, M.M. (1990) Bacterial flora of fishes: a review. *Microbial Ecology* 19: 21–41.
- Castell, C.H., R.E. Triggs (1955) Spoilage of haddock in the trawlers at sea: the measurement of spoilage and standards of quality. *J. Fish. Res. Bd. Canada* 12: 329–341.
- Chinivasagam, H.N., H.A. Bremner, A.F. Wood, S.M. Nottingham (1998) Volatile compounds associated with bacterial spoilage of tropical prawns. *Intl. J. Food Microbiol.* 42: 45–55.
- Cieglewicz, W. (1954) *Outlines of Fish Technology*. Warszawa: Wydawnictwa Komunikacyjne, (in Polish).
- Dalgaard, P. (1998) *Photobacterium phosphoreum* - a microbial parameter for prediction of remaining shelf life in MAP cod fillets. In: *Methods to Determine the Freshness of Fish in Research and Industry*, edited by G. Olafsdóttir *et al.* Paris, International Institute of Refrigeration, 166–174.
- Dalgaard, P. (2000) Fresh and lightly preserved seafood. In: *Shelf-life evaluation of food*, edited by Man, C.M.D., A.A. Jones, Aspen Publisher Inc. London, 110-139.
- Dalgaard, P. (2006) Microbiology of marine muscle foods. In: *Handbook of Food Science, Technology, and Engineering*, edited by Hui, Y.H., Vol. 1, CRC Press, Boca Raton, USA, 53-1–53-20.
- Dalgaard, P., H.H. Huss (1997) Mathematical modelling used for evaluation and prediction of microbial fish spoilage. In: *Seafood safety, processing and biotechnology*, edited by Shahidi, F., Y. Jones, D.D. Kitts, Technomic Publishing Co., Inc, Lancaster, USA, 73–89.
- Dalgaard, P., H.L. Madsen, N. Samieian, J. Emborg (2006) Biogenic amines formation and microbial spoilage in chilled garfish (*Belone belone belone*) - effect of modified atmosphere packaging and previous frozen storage. *J. App. Microbiol.* 101: 80–95.
- Dalgaard, P., G.P. Manfio, M. Goodfellow (1997) Classification of Photobacteria associated with spoilage of fish products by numerical

- taxonomy and pyrolysis mass spectrometry. *Zentralblatt fuer Bakteriologie* 285: 157–168.
- DeWitt, C.A.M., A. Oliveira (2016) Modified atmosphere systems and shelf life extension of fish and fishery products. *Foods* 5: 48–75.
- Doe, P.E., E. Heruwati (1988) A model for the prediction of the microbial spoilage of sun-dried tropical fish. *J. Food Engineering*. 8: 47–72.
- Edwards, P.B., L.K. Creamer, G.B. Jameson (2008) Casein micelle structure and stability. In: *Milk Proteins*, edited by M.H. Boland, A. Singh, Thompson, Academic Press, San Diego, CA, 163-203.
- Engvang, K., H Nielsen (2001) Proteolysis in fresh and cold-smoked salmon during cold storage: Effects of storage time and smoking process. *J. Food Biochem.* 25: 379–395.
- Estevez, M., C. Luna (2017) Dietary protein oxidation: A silent threat to human health? *Crit. Rev. Food Sci. Nutri.* 57: 3781–3793.
- Fall, P.-A., F. Leroi, M. Cardinal, F. Chevalier, M.-F. Pilet (2010) Inhibition of *Brochothrix thermosphacta* and sensory improvement of tropical peeled cooked shrimp by *Lactococcus piscium* CNCM I-4031. *Letters in App. Microbiol.* 50: 357–361.
- FAO (2005) Post-harvest changes in fish. In: *FAO-Fisheries and Aquaculture Department, Food and Agriculture Organization*. Rome, Italy.
- Fernandes, P. (2016) Enzymes in fish and seafood processing. *Frontiers in Bioeng. Biotechnol.* 4: 59.
- Fonnesbech Vogel, B., K. Venkateswaran, M. Satomi, L. Gram (2005) Identification of *Shewanella baltica* as the most important H₂S-producing species during iced storage of Danish marine fish. *App. Environmental Microbiol.* 71: 6689–6697.
- Fraser, O.P., S. Sumar (1998) Compositional changes and spoilage in fish (part II)-microbiological induced deterioration. *Nutri. Food Sci.* 98: 325–329.
- Fujita, H., M. Yoshikawa (2008) Marine-derived protein hydrolysates, their biological activities and potential as functional food ingredients: ACE-inhibitory peptides derived from bonito. In: *Marine Nutraceuticals and Functional Foods*, edited by Barrow, C., F. Shahidi, Boca Raton, FL: CRC Press, 247-258.
- Gennari, M., S. Tomaselli, V. Cotrona (1999) The microflora of fresh and spoiled sardines (*Sardina pilchardus*) caught in Adriatic (Mediterranean) Sea and stored in ice. *Food Microbiol.* 16: 15–28.
- Ghaly, A.E., D. Dave, S. Budge, M. Brooks (2010) Fish spoilage mechanisms and preservation techniques. *Am. J. App. Sci.* 7: 859.
- Gill, T. (2000) Nucleotide-degrading enzymes. In: *Seafood Enzymes: Utilization and Influence on Postharvest Seafood Quality*, edited by Haard, N.F., B.K. Simpson, New York: Marcel Dekker, 37-68.
- Gillespie, N.C. (1981) A numerical taxonomic study of *Pseudomonas*-like bacteria isolated from fish

- in southeastern Queensland and their association with spoilage. *J. App. Bacteriol.* 50: 29–44.
- Goncalves, A.A., A.R.M. de Oliveira (2016) Melanosis in crustaceans: A review. *LWT - Food Sci. Technol.* 65: 791–799.
- González, C.J., J.A. Santos, M.-L. García-López, A. Otero (2000) Psychrobacter and related bacteria in freshwater fish. *J. Food Protection* 63: 315–321.
- Gram, L. (1989) Identification, characterization, and inhibition of bacteria isolated from tropical fish. PhD thesis, Technological Laboratory, Danish Ministry of Fisheries, Lyngby, Denmark.
- Gram, L., H.H. Huss (2000) Fresh and processed fish and shellfish. In: *The microbiological safety and quality of food*, edited by Lund, B.M., T.C. Baird-Parker, G.W. Gould, Aspen Publishers, Inc, Gaithersburg, USA, 472-506.
- Gram, L., P. Dalgaard (2002) Fish spoilage bacteria – problems and solutions. *Current Opinion in Biotechnol.* 13: 262–266.
- Gram, L., L. Ravn, M. Rasch, J.B. Bruhn, A.B. Christiansen, M. Givskov (2002) Food spoilage - interactions between food spoilage bacteria. *Intl. J. Food Microbiol.* 78: 79–97.
- Grant, M., J. Corkum, C. Morry (2003) Management of wastes from Atlantic seafood processing operations. Dartmouth. TE23016.
- Green, D.P. (2011) Sensory evaluation of fish freshness and eating qualities. In: *Handbook of Seafood Quality, Safety and Health Applications*, 1st edition, edited by Alasalvar, C., F. Shahidi, K. Miyashita, Wanasundara, Blackwell Publishing Ltd. 29-38.
- Haard, N.F., B.K. Simpson, (2000) *Seafood Enzymes: Utilization and Influence on Postharvest Seafood Quality*. New York: Marcel Dekker.
- He, H., R.M. Adams, D.E. Farkas, M.T. Morrissey (2002) Use of high-pressure processing for oyster shucking and shelf-life extension. *J. Food Sci.* 67: 640–645.
- Hebard, C.E., G.J. Flick, R.E. Martin (1982) Occurrence and significance of trimethylamine oxide and its derivatives in fish and shellfish. In: *Chemistry and Biochemistry of Marine Food Products*, edited by Martin, R.E., G.J. Flick, C.E. Hebard, D.R. Ward, AVI Publishing Company, Westport, USA, 149–304.
- Horsley, R.W. (1977) A review of the bacterial flora of teleosts and elasmobranchs, including methods for its analysis. *J. Fish Biol.* 10: 529–553.
- Hyldig, G., E. Larsen, Green-Pedersen (2007) Fish and sensory analysis in the fish chain. In: *Handbook of Meat, Poultry and Seafood Quality*. edited by Nollet, L.M.L., T. Boylston, F. Chen, P.C. Coggins, M.B. Gloria, G. Hyldig, C.R. Kerth, L.H. McKee, Y.H. Hui, Wiley-Blackwell, Ames, Iowa, 499-510.
- ICMSF (International Commission on Microbiological Specifications for Foods) (1998) Fish and fish products. In: *Microorganisms in Foods 6. Microbial ecology*

- of food commodities, edited by Roberts, T.A. J.J. Pitt, J. Farkas, F.H. Grau, Blackie Academic & Professional, London, 130–189.
- Immaculate, J., P. Jamila (2018) Quality characteristics including formaldehyde content in selected seafoods of Tuticorin, southeast coast of India. *Intl. Food Res. J.* 25: 293–302.
- Irving, D.O., K. Watson (1976) Mitochondrial enzymes of tropical fish: a comparison with fish from cold-waters. *Comp. Biochem. Physiol.* 54B: 81–92.
- Jerrett, A.R., R.A. Law, A.J. Holland, S.E. Cleaver, S.C. Ford (2000) Optimum postmortem chilled storage temperature for summer and winter acclimated, rested, chinook salmon (*Oncorhynchus tshawytscha*) white muscle. *J. Food Sci.* 65: 750–755.
- Jiang, S.-T., T.-C. Lee (1985) Changes in free amino acids and protein denaturation of fish muscle during frozen storage. *J. Agric. Food Chem.* 33: 839–844.
- Joffraud, J.J., Leroi, F., Roy, C., Berdagué, J.L. (2001) Characterization of volatile compounds produced by bacteria isolated from the spoilage flora of cold-smoked salmon. *Intl. J. Food Microbiol.* 66: 175–184.
- Jørgensen, L.V., P. Dalgaard, H.H. Huss (2000) Multiple compound quality index for cold-smoked salmon (*Salmo salar*) developed by multivariate regression of biogenic amines and pH. *J. Agric. Food Chem.* 48: 2448–2453.
- Kaneniwa, M., M. Yokoyama, Y. Murata, R. Kuwahara (2004) Enzymatic hydrolysis of lipids in muscle of fish and shellfish during cold storage. In: *Quality of fresh and processed foods*, edited by Shahidi, F., A.M. Spanier, C. Ho, T. Braggins, Boston, MA: Springer, 113–119.
- Karnop, G. (1982) Die Rolle der Proteolyten beim Fischverderb. II. Vorkommen und Bedeutung der Proteolyten als bakterielle Verderbsindikatoren. *Archiv fuer Lebensmittelhygiene* 33: 61–66.
- Karunasagar, I., I. Karunasagar (1991) Harvest and post-harvest microbiology of fishes. *Indian J. Microbiol.* 31: 211–229.
- Kim, S.K., E. Mendis, F. Shahidi (2008) Marine fisheries by-products as potential nutraceuticals: an overview. In: *Marine Nutraceuticals and Functional Foods*, edited by Barrow, C., F. Shahidi, Boca Raton, FL: CRC Press, 1–22.
- Kim, Y.-M., H.-D. Paik, D.-S. Lee, (2002) Shelf-life characteristics of fresh oysters and ground beef as affected by bacteriocin-coated plastic packaging film. *J. Sci. Food Agric.* 82: 998–1002.
- Kim, S., N. Rajapakse, F. Shahidi (2008) Production of bioactive chitosan oligosaccharides and their potential use as nutraceuticals. In: *Marine Nutraceuticals and Functional Foods*, edited by Barrow, C., F. Shahidi, Boca Raton, FL: CRC Press, 183–196.

- Knyszewski, J. (1996) Fundamentals of design and construction of machines for mass processing of small fish. Politechnika Gdanska, Gdan sk (in Polish).
- Kobatake, M., N.J.W. Kreger-van Rij, T.L.C. Plácido, N. van Uden (1992) Isolation of proteolytic psychrotrophic yeasts from fresh raw seafoods. Letters in Applied Microbiol. 14: 37–42.
- Kołodzewska, A. (2010) Fish lipids. In: Chemical, Biological, and Functional Aspects of Food Lipids, 2nd Edition, edited by Sikorski, Z.E., A. Kołodzewska, Boca Raton, FL: CRC Press, 273–310.
- Kołodzewska, A., G. Bartosz (2014) Oxidation in food components: An introduction. In: Food oxidants and antioxidants chemical, biological, and functional properties. Edited by Bartosz, G., Boca Raton: CRC Press, 1–20.
- Kołodzewska, A., J. Olley, G.A. Dunstan (2003) Fish lipids. In: Chemical and Functional Properties of Food Lipids, edited by Sikorski, Z.E., A. Kołodzewska, Boca Raton, FL: CRC Press, 221–264
- Kołodzewska, E., Z.E. Sikorski (2000) Endogenous enzymes in Antarctic krill. In: Seafood Enzymes, Utilization and Influence on Postharvest Seafood Quality, edited by Haard, N.F. B.K. Simpson, New York: Marcel Dekker, 505–530.
- Kołodzewska, I., Z.E. Sikorski (1995) Muscle cathepsins of marine fish and invertebrates. Polish J. Food Nutr. Sci. 4/45(3): 3–10.
- Kołodzewska, I., Z.E. Sikorski (1997) Neutral and alkaline muscle proteases of marine fish and invertebrates, A review. J. Food Biochem. 20(5): 349–63.
- Kuley, E., M. Durmus, E. Balikci, Y. Ucar, J.M. Regenstein, F. Ozogul (2017) Fish spoilage bacterial growth and their biogenic amine accumulation: Inhibitory effects of olive by-products. Intl. J. Food Properties 20: 1029–1043.
- Ladikos, D., V. Lougovois (1990) Lipid oxidation in muscle foods: A review. Food Chem. 35: 295–314.
- Lalitha, K., E. Sonaji, S. Manju, L. Jose, T.S. Gopal, C. Ravisankar (2005) Microbiological and biochemical changes in pearl spot (*Etroplus suratensis* Bloch) stored under modified atmospheres. J. App. Microbiol. 99: 1222–1228.
- Leelapongwattana, K., S. Benjakul, W. Visessanguan, N.K. Howell (2005) Physicochemical and biochemical changes during frozen storage of minced flesh of lizardfish (*Saurida micropectoralis*). Food Chem. 90: 141–150.
- Leelapongwattana, K., S. Benjakul, W. Visessanguan, N.K. Howell (2008) Effect of some additives on the inhibition of lizardfish trimethylamine-N-oxide demethylase and frozen

- storage stability of minced flesh. *Intl. J. Food Sci. Technol.* 43: 448–455.
- Lerke, P., L. Farber, R. Adams (1967) Bacteriology of spoilage of fish muscle: IV. Role of protein. *App. Microbiol.* 15(4): 770–776.
- Lidbury, I., J.C. Murrell, Y. Chen (2014) Trimethylamine N-oxide metabolism by abundant marine heterotrophic bacteria. *Proceedings of the National Academy of Science*, 111: 2710–2715.
- Liston, J. (1980) Microbiology in fishery science. In: *Advances in fish science and technology*, edited by Connell, J.J., Fishing News Books Ltd, London, 138-157.
- López-Caballero, M.E., M. Pérez-Mateos, P. Montero, A.J. Borderías (2000) Oyster preservation by high-pressure treatment. *J. Food Protection*, 63: 196–201.
- Loreal, H., P. Dalgaard (2014) Characterization of seafood spoilage and other quality issues. In: *Assessment and management of seafood safety and quality*, edited by Ryder, J., K. Kaddya, L. Ababouch (2014) FAO Fisheries and Aquaculture Technical Paper 574, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome, 149-165.
- Love, R.L. (1970) *The Chemical Biology of Fishes*. London and New York: Academic Press.
- Maqsood, S., S. Benjakul (2010) Comparative studies of four different phenolic compounds on in vitro antioxidative activity and the preventive effect on lipid oxidation of fish oil emulsion and fish mince. *Food Chem.* 119: 123–32.
- Maqsood, S., S. Benjakul, A. Abushelaibi, A. Alam (2014) Phenolic compounds and plant phenolic extracts as natural antioxidants in prevention of lipid oxidation in seafood: A detailed review. *Comprehensive Rev. Food Sci. Food Safety* 13: 1125–1140.
- Mariutti, L.R.B., N. Bragagnolo (2017) Influence of salt on lipid oxidation in meat and seafood products: A review. *Food Res. Intl.* 94: 90–100.
- Masniyom, P. (2011) Deterioration and shelf-life extension of fish and fishery products by modified atmosphere packaging. *Songklanakarin J. Sci. Technol.* 33: 181–192.
- Nabrzyski, M. (2007) Mineral components. In: *Chemical and Functional Properties of Food Components*. 3rd Edition, edited by Sikorski, Z.E., Boca Raton, FL: CRC Press, 61-92.
- Nielsen, M.K., H.H. Nielsen (2006) Seafood enzymes. In: *Food Biochemistry and Food Processing*. Edited by Hui, Y.H., W.K. Nip, L.M.L. Nollet, G. Paliyath, B.K. Simpson, Wiley-Blackwell, Ames, Iowa, 379-400.
- Nip, W.K., C.Y. Lan, J.H. May (1985) Partial characterization of a collagenolytic enzyme fraction from the hepatopancreas of the freshwater prawn, *Macrobrachium rosenbergii*. *J. Food Sci.* 50: 1187–1188.
- Odedeyi, D., O. Fagbenro (2010) Feeding habits and digestive enzymes in the gut of *Mormyrus rume*

- (Valenciennes 1846) (*Osteichthyes Mormyridae*). *Tropical Zoology* 23: 75–89.
- Okuzumi, M., M. Awano (1983) Seasonal variations in numbers of psychrophilic and halophilic histamine-forming bacteria (N-group bacteria) in seawater and on marine fishes. *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.* 49: 1285–1291.
- Olafsdottir, G., H.L. Lauzon, E. Martinsdottir, K. Kristbergsson (2006a) Influence of storage temperature on microbial spoilage characteristics of haddock fillets (*Melanogrammus aeglefinus*) evaluated by multivariate quality prediction. *Intl. J. Food Microbiol.* 111: 112–125.
- Olafsdottir, G., H.L. Lauzon, E. Martinsdóttir, J. Oehlenschlager, K. Kristbergsson (2006b) Evaluation of shelf-life of superchilled cod (*Gadus morhua*) fillets and the influence of temperature fluctuations during storage on microbial and chemical quality indicators. *J. Food Sci.* 71: S97–S109.
- Olatunde, O.O., S. Benjakul (2018a) Nonthermal processes for shelf-life extension of seafoods: A revisit. *Comprehensive Rev. Food Sci. Food Safety* 17: 892–904.
- Olatunde, O.O., S. Benjakul (2018b) Natural preservatives for extending the shelf-life of seafood: a revisit, *Comprehensive Rev. Food Sci Food Safety* 17: 1595-1612.
- Olofsson, T.C., S. Ahrné, G. Molin (2007) The bacterial flora of vacuum-packed coldsmoked salmon stored at 7°C, identification by direct 16S rRNA gene analysis and pure culture technique. *J. App. Microbiol.* 103: 109–119
- Omura, Y., M. Yamazawa, Y. Yamashita, E. Okazaki, S. Watabe (2007) Relationship between postmortem changes and browning of boiled, dried, and seasoned product made from Japanese Common Squid (*Todarodes pacificus*) mantle muscle. *J. Food Sci.* 72(1): C044–C049.
- Proctor, L.M., R.P. Gunaslus (2000) Anaerobic respiratory growth of *Vibrio harveyi*, *Vibrio fischeri* and *Photobacterium leiognathi* with trimethyl N-oxide, nitrate and fumarate: ecological implications. *Environmental Microbiol.* 2: 399–406.
- Proctor, M.R.M., I.A. Ryan, J.V. McLoughlin (1992) The effects of stunning and slaughter methods on changes in skeletal muscle and quality of farmed fish. *Proceedings from TNO, International Conference Upgrading and Utilization of Fishery Products.* The Netherlands.
- Rasmussen, R.S., M.T. Morrissey (2008) Chitin and chitosan. In: *Marine Nutraceuticals and Functional Foods*, edited by Barrow, C. and Shahidi, F., Boca Raton, FL: CRC Press, 155-182.
- Sae-leaw, T., S. Benjakul, N. Gokoglu, S. Nalinanon (2013) Changes in lipids and fishy odour development in skin from Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) stored in ice. *Food Chem.* 141: 2466–2472.

- Sae-Leaw, T., S. Benjakul, B.K. Simpson (2017) Effect of catechin and its derivatives on inhibition of polyphenoloxidase and melanosis of Pacific white shrimp. *J. Food Sci. Technol.* 54: 1098–1107.
- Sakaguchi, M., W. Simidu (1964) Studies on muscle of aquatic animals-XXXXIV. Amino acids, trimethylamine oxide, creatine, creatinine and nucleotides in fish muscle extractives. *Bull. Japan Soc. Sci. Fish.* 30: 1003–1007.
- Sallam, K.I. (2007) Antimicrobial and antioxidant effects of sodium acetate, sodium lactate, and sodium citrate in refrigerated sliced salmon. *Food Control*, 18: 566–575.
- Sato, K., C. Ohashi, K. Ohtsuki, M. Kawabata (1991) Type V collagen in trout (*Salmo gairdneri*) muscle and its solubility change during chilled storage of muscle. *J. Agric. Food Chem.* 39: 1222–1225.
- Satomi, M., B. Fønnesbeck Vogel, L. Gram, K. Venkateswaran (2006) *Shewanella hafniensis* sp. nov. & *Shewanella morhuae* sp. nov. isolated from marine fish of the Baltic Sea. *Intl. J. Systematic Evolutionary Microbiol.* 56: 243–249.
- Schiefer, G. (2007) Assuring safety and quality along the food chain. In: *Advantages in Food Diagnostics*, edited by Nollet, L.M.I., Toldra, F., Hui, Y.H., Ames, IA: Blackwell, 1-10.
- Schneider, C. (2009) An update on products and mechanisms of lipid peroxidation. *Mol. Nutri. Food Res.* 53: 315–321.
- Secci, G., G. Parisi (2016) From farm to fork: Lipid oxidation in fish products. A review. *Italian J. Animal Sci.* 15: 124–136.
- Sera, H., Y. Ishida (1972) Bacterial flora in the digestive tract of marine fish - III. Classification of isolated bacteria. *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.* 38: 853–858.
- Shahidi, F. (2008) Omega-3 oils: sources, applications, and health effects. In: *Marine Nutraceuticals and Functional Foods*, edited by Barrow, C. and Shahidi, F., Boca Raton, FL: CRC Press, 23-61.
- Shewan, J.M. (1961) The microbiology of sea-water fish. In: *Fish as a food*, Vol. I, edited by Borgström, G., Academic Press, London, 487-560.
- Shewan, J.M. (1962) The bacteriology of fresh and spoiling fish and some related chemical changes. *Recent Adv. Food Sci.* 167–193.
- Sikorski, Z.E., E. Kołakowski (2011) Seafood Quality Issues. In: *Environmental Effects on Seafood Availability, Safety, and Quality*, edited by Daczowska-Kozon, E.Z., S.B. Pan, CRC Press, Boca Raton, FL, 19-37.
- Sivertsvik, M., W.K. Jeksrud, J.T. Rosnes (2002) A review of modified atmosphere packaging of fish and fishery products—Significance of microbial growth, activities and safety. *Intl. J. Food Sci. Technol.* 37: 107–127.
- Souza, H.A., N. Bragagnolo (2014) New method for the extraction of volatile lipid oxidation products from shrimp by headspace–solid-phase

- microextraction–gas chromatography–mass spectrometry and evaluation of the effect of salting and drying. *J. Agric. Food Chem.* 62: 590–599.
- Sriket, C. (2014) Proteases in fish and shellfish: Role on muscle softening and prevention. *Intl. Food Res. J.* 21: 433–445.
- Stenström, I., G. Molin (1990) Classification of the spoilage flora of fish, with special reference to *Shewanella putrefaciens*. *J. App. Bacteriol.* 68: 601–618.
- Sullivan, K.M., G.N. Somero (1980) Enzyme activities of fish skeletal muscle and brain as influenced by depth of occurrence and habits of feeding and locomotion. *Mar. Biol.* 60: 91–99.
- Suyama, M., Y. Yoshizawa (1973) Free amino acid composition of the skeletal muscle of migratory fish. *Bull. Japan Soc. Sci. Fish.* 39: 1339–1243.
- Szefer, P., J.O. Nriagu (2007) Mineral Components in Foods, edited by Szefer, P., J.O. Nriagu, Boca Raton, FL: CRC Press.
- Tikk, M., K. Tikk, M.A. Tørngren, L. Meinert, M.D. Aaslyng, A.H. Karlsson, H.J. Andersen (2006) Development of inosine monophosphate and its degradation products during aging of pork of different qualities in relation to basic taste and retronasal flavor perception of the meat. *J. Agric. Food Chem.* 54: 7769–7777.
- Toldra, F., M. Reig (2016) Seafood. In: *The Stability and Shelf Life of Food*, edited by Subramaniam, P., Elsevier Ltd, 505-519.
- Uchiyama, H., S. Ehira (1974) Relation between freshness and acid-soluble nucleotides in aseptic cod and yellowtail muscles during ice storage. *Bull. Tokai Reg. Fish. Lab.* 78: 23-31.
- Undeland, I., G. Hall, K. Wendin, I. Gangby, A. Rutgersson (2005) Preventing lipid oxidation during recovery of functional proteins from herring (*Clupea harengus*) fillets by an acid solubilization process. *J. Agric. Food Chem.* 53: 5625–5634.
- Varlet, V., X. Fernandez (2010) Sulfur-containing volatile compounds in seafood: Occurrence, odorant properties and mechanisms of formation. *Food Sci. Technol. Intl.* 16: 463–503.
- Vasakou, A., Varelziz, K., Bloukas, J.G. (2003) Effect of sodium lactate and potassium sorbate on quality characteristics and shelf-life of Mediterranean mussel (*Mytilus galloprovincialis*) meat during chilled storage in pouches with water. *Italian J. Food Sci.* 15: 359–370.
- Venugopal, V. (1990) Extracellular proteases of contaminant bacteria in fish spoilage: a review. *J. Food Protection*, 53: 341–350.
- Venugopal, V., K. Gopakumar (2017) Shellfish: Nutritive value, health benefits, and consumer safety. *Comprehensive Rev. Food Sci. Food Safety* 16: 1219–1242.
- Viji, P., G. Venkateshwarlu, C. Ravishankar, T.S. Gopal (2017) Role of plant extracts as natural additives in fish and fish products-A review. *Fish. Technol.* 54: 145–154.

- Visciano, P., M. Schirone, R. Tofalo, G. Suzzi (2012)
Biogenic amines in raw and processed seafood.
Frontiers in Microbiology 3: 188.
- Waraho, T., D.J. McClements, E.A. Decker (2011)
Mechanisms of lipid oxidation in food
dispersions. Trends Food Sci. Technol. 22: 3–13.
- Wróblewska, B. (2007) Food allergens. In: Chemical
and Functional Properties of Food Components,
3rd Edition, edited by Sikorski, Z.E., Boca
Raton, FL: CRC Press, 275-294.
- Yoguchi, R., M. Okuzumi, T. Fujii (1990) Seasonal
variation in numbers of mesophilic and
halophilic histamine-forming bacteria in inshore
of Tokyo bay and Sagami bay. Nippon Suisan
Gakkaishi, 56: 1467–1472.
- Yoshimizu, M., B. Kimura (1976) Study on the
intestinal microflora of salmonids. Fish
Pathology 10: 243–259.
- Ziemke, F., M. Höfle, J. Lalucat, R. Rosselló-Mora
(1998) Reclassification of *Shewanella*
putrefaciens Owen's genomic group II as
Shewanella baltica sp. nov. Intl. J. Systematic
Bacteriol. 48: 179–186.

