

反复冻融过程中川白獭兔肉品质及风味物质的变化

潘雪瑞¹, 汪平², 简文素², 张岩³, 陈炼红^{1*}

(1. 西南民族大学食品科学与技术学院, 四川成都 610041) (2. 四川省草原科学研究院, 四川成都 610041) (3. 西南民族大学畜牧兽医学院, 四川成都 610041)

摘要: 为了探究反复冻融对川白獭兔肉品质及风味物质的影响, 对不同冻融次数下样品的 pH 值、色差、硫代巴比妥酸值 (Thiobarbituric Acid Reactant, TBARS)、质构、持水力 (Water Holding Capacity, WHC)、总巯基含量 (-SH)、羰基含量 (CV) 以及挥发性风味物质进行测定。结果显示, 随着冻融次数增加, 川白獭兔肉中粗蛋白与粗脂肪含量分别减少 6.71%、2.76%, L^* 、 b^* 值显著增加, a^* 值显著减小, pH 值由 6.25 下降至 5.39, 持水力下降, 质构发生劣变; TBARS 值由 0.16 mg/kg 升至 0.65 mg/kg, CV 含量上升了 64.37%, 肌原纤维蛋白溶解度下降了 35.85%、-SH 含量降低下降了 60.59%; 獭兔肉在反复冻融过程中共检测出挥发性风味物质共 149 种, 经主成分分析得到 3 个主成分, 累积贡献率达 80.37%; 经差异挥发物判别分析显示, 烃类、醛类、醇类、酮类、酸类为主要差异风味物质, 其中己醛在冻融后期含量增加, 说明反复冻融促进蛋白和脂肪发生氧化, 进而导致獭兔肉品质和风味发生劣变; 综合各指标表明实际生产中应将獭兔肉冻融次数控制在 3 次及以内。研究结果为川白獭兔肉的贮藏品质控制提供了理论依据。

关键词: 川白獭兔; 反复冻融; 品质; 风味物质

文章编号: 1673-9078(2024)10-311-326

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2024.10.0956

Changes in Quality and Flavor Substances of Sichuan White Rex Rabbit Meat during Repeated Freeze-thaw Processes

PAN Xuerui¹, WANG Ping², JIAN Wensu², ZHANG Yan³, CHEN Lianhong^{1*}

(1.College of Food Science and Technology, Southwest Minzu University, Chengdu 610041, China)

(2.Sichuan Academy of Grassland Sciences, Chengdu 610041, China)

(3.College of Animal & Veterinary Sciences, Southwest Minzu University, Chengdu 610041, China)

Abstract: In order to investigate the effects of repeated freezing and thawing on the quality and flavor substances of Szechuan white Rex rabbit meat, the pH, color difference, thiobarbituric acid reactant (TBARS), texture, water-holding capacity (WHC), total sulfhydryl (-SH) content, carbonyl content (CV) and volatile flavor substances of samples undergoing different freezing and thawing cycles were determined. The results showed that with the increase of the number of freezing and thawing cycles, the crude protein and crude fat contents of Sichuan white Rex meat decreased by 6.71% and 2.76%, the L^* and b^* values increased significantly, the a^* value decreased significantly, the pH value decreased from 6.25 to 5.39, the water-

引文格式:
潘雪瑞,汪平,简文素,等.反复冻融过程中川白獭兔肉品质及风味物质的变化[J].现代食品科技,2024,40(10):311-326.

PAN Xuerui, WANG Ping, JIAN Wensu, et al. Changes in quality and flavor substances of sichuan white rex rabbit meat during repeated freeze-thaw processes [J]. Modern Food Science and Technology, 2024, 40(10): 311-326.

收稿日期: 2023-08-12

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2021YFD1600205)

作者简介: 潘雪瑞 (2000-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品加工与安全, E-mail: 1661601394@qq.com;

通讯作者: 陈炼红 (1967-), 女, 硕士, 教授, 研究方向: 民族食品资源开发与研究, E-mail: lianhong-chen@163.com

holding capacity decreased, and the texture deteriorated. The TBARS value increased from 0.16 mg/kg to 0.65 mg/kg, CV content increased by 64.37%, myofibrillar protein solubility decreased by 35.85%, and -SH content decreased by 60.59%; A total of 149 kinds of volatile flavor substances were detected in the Rex rabbit meat during repeated freezing and thawing processes. and three principal components were obtained by the principal component analysis, with a cumulative contribution rate of 80.37%; The differential volatile discriminant analysis showed that hydrocarbons, aldehydes, alcohols, ketones and acids were the main differential flavor substances, among which the content of hexanal increased in the late stage of the freezing and thawing process, indicating that repeated freezing and thawing promoted the oxidation of proteins and fats, which led to the deterioration of the quality and flavor of Rex rabbit meat. Comprehensive indicators indicated that the number of freezing and thawing cycles of Rex rabbit meat should be controlled within 3 times in actual production. The research results provide a theoretical basis for the storage quality control of Sichuan white Rex meat.

Key words: sichuan white rex rabbit; repeated freeze-thaw; quality; flavor substances

川白獭兔是我国四川草业科学院自主育种培育的獭兔品种,其肉品富含多种营养成分,特别是蛋白质、氨基酸和卵磷脂的含量高,消化率在70%以上,同时具有低脂肪、低热量、低尿酸、低胆固醇等特点而优于其他常见肉类,獭兔肉的蛋白质含量(24.26%)远高于猪肉(15.54%)、与牛肉(20.07%)和羊肉(16.35%)相比略低,但脂肪含量(1.16%)远低于猪肉(26.73%)、牛肉(15.58%)和羊肉(17.98%),是一种较为理想的肉类食品^[1]。

冷冻是目前贮藏食品最常用的方法,但因冷链技术的不完善导致产品在运输、储藏及销售的整个过程会发生温度波动^[2],使肉品发生反复冻融,导致冰晶变成形态大小不一且分布不均,破坏肉类食品的肌肉细胞膜和结构,加速脂肪氧化和蛋白质变性等一系列生化反应的发生,进而导致肉品营养物质流失,和肉品质下降^[3]。Sing等^[4]、Chen等^[5]研究发现肉中内源性蛋白酶可诱导肌原纤维和胶原蛋白的蛋白水解,冷冻过程中的冰晶形成导致细胞膜崩解,使细胞中脂质氧化的主要催化剂的释放,并加速脂质氧化,产生碳氢化合物、醛和酮,使得肉品产生异味、酸败及变质;吴兴阁等^[6]研究了肌原纤维蛋白溶出的猪肉糜体系在冻藏过程中品质下降的主要因素,发现反复冻融对肌原纤维蛋白结构和蛋白质空间结构等产生影响,使得蛋白质变性,且在冻融4次后,猪肉糜发生显著劣变;Shang等^[7]研究发现在鱼肉反复冻融过程中游离脂肪酸和磷脂水平与脂质氧化指数和脂氧合酶活性相关,表明脂质降解可促进脂质氧化。相关研究均表明,冻融会对肉品造成损害^[4-7],而冻融对獭兔肉品质及风味物质的影响如何,及冻融对獭兔

肉品质劣变的作用机理尚不清楚。

本文通过研究獭兔肉在不同冻融循环下的营养品质特性、蛋白质及脂肪氧化程度及挥发性风味物质的变化,旨在深入探讨反复冻融对川白獭兔肉品质和风味物质的影响规律和机制,为獭兔肉的加工提供科学理论依据,对提高獭兔肉类营养品质具有重要指导意义。

1 材料与方法

1.1 实验材料

随机选取相同饲养环境条件下的150日龄白色獭兔采自四川草科院獭兔所自主培育的白色獭兔系共30只(公母各半),畜禽许可证号:2021(川A)00707003,宰后立即取背最长肌作为试验材料;羰基含量测试盒、巯基测定试剂盒购于南京建成生物工程研究所;硫酸铜、无水硫酸钾、浓硫酸、浓盐酸、石油醚、三氯乙酸、硫代巴比妥酸、丙二醛、无水乙醇、氯化钠、无水氯化镁、磷酸钠、乙二醇四乙酸(EGTA)、考马斯亮蓝、牛血清蛋白购于成都迪康生物技术有限公司。实验中所用试剂均为分析纯。

1.2 仪器与设备

pH STAR 胴体肌肉 pH 值直测仪,德国 IngenieurhuroR.Matthaus 公司;LD1100-1R 电子天平,梅特勒-托利多仪器有限公司;DHG-9203A 电热恒温鼓风干燥箱,上海一恒科技有限公司;HH-6 1800W 数显恒温水浴锅,国华电器有限公司;TD4A 高速冷冻离心机,长沙英豪仪器有限公司;CR-400 色差仪,日本 Konicaminolta 公司;TA.XT.Plus 型质构分析仪,英国 Stable Micro System

公司; UV-6100 紫外-分光光度计, 上海美谱达仪器有限公司; JOYN-SXT-6B 粗脂肪测定仪, 上海市乔跃仪器有限公司; SX2-2.5 马弗炉, 河北鑫龙建筑仪器有限公司; K-9840 凯氏定氮仪, 上海市沛欧分析仪器有限公司; A-88 组织捣碎机, 金坛市医疗仪器厂; TraceDSQ 气相色谱-质谱联用仪, 美国 ThermoFisherScientific 公司; 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 萃取探针, 美国 Supelco 公司。

1.3 试验方法

1.3.1 样品处理

选取 30 只獭兔, 宰后用自封袋包装后放入 4 $^{\circ}\text{C}$ 低温冰箱中后熟 24 h, 随后再放入 -20 $^{\circ}\text{C}$ 的冰箱里冻藏, 每隔 3 d 取出肉样, 在室温下解冻, 待肉样中心温度达到 4 $^{\circ}\text{C}$ 时即完成一次冻融, 共冻融 7 次, 每完成一次冻融对样品进行指标测定。

1.3.2 营养成分的测定

1.3.2.1 水分的测定

参照 GB5009.3-2016《食品中水分的测定》直接干燥法进行测定。

1.3.2.2 灰分的测定

参照 GB5009.4-2016《食品中灰分的测定》550 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧法进行测定。

1.3.2.3 粗蛋白的测定

参照 GB5009.5-2016《食品中蛋白质的测定》凯氏定氮法进行测定。

1.3.2.4 粗脂肪的测定

参照 GB5009.6-2016《食品中脂肪的测定》索氏提取法进行测定。

1.3.2.5 色泽的测定

取完全解冻的肉样在空气中放置 15 min, 去除表面残留液体, 并使用色差仪避开表面筋腱及脂肪组织测定 L^* 、 a^* 、 b^* 。

1.3.3 pH值的测定

将 pH 值测定仪插入肉样的鲜切面中 30 mm 左右, 观察仪器上的读数, 待稳定后记录数值。

1.3.4 保水性的测定

1.3.4.1 解冻损失 (TL) 的测定

将样品在解冻前后用吸水纸擦去表面渗出的水分并准确称量, 按下式计算:

$$B = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中:

B ——解冻损失 (TL), % (质量分数);

W_1 ——解冻前肉样质量, g;

W_2 ——解冻后肉样质量, g。

1.3.4.2 蒸煮损失 (CL) 的测定

称取适量样品, 将直插式温度计插入肉样中心后装入蒸煮袋中, 在 100 $^{\circ}\text{C}$ 水浴锅内加热, 待肉样中心温度达到 70 $^{\circ}\text{C}$ 后, 取出冷却, 沥干水分, 称重, 按下式计算:

$$C = \frac{W_3 - W_4}{W_3} \times 100\% \quad (2)$$

式中:

C ——蒸煮损失 (CL), % (质量分数);

W_3 ——蒸煮前肉样质量, g;

W_4 ——蒸煮后肉样质量, g。

1.3.5 质构的测定

将肉块切成规格为 3 cm \times 1 cm \times 1 cm, 蒸煮后放置冷却, 用质构仪 TPA 模式进行测定。探头型号 P/0.5, 压缩比 40%, 测前速率 2.0 mm/s, 测中速率 1.0 mm/s, 返回速率 2.0 mm/s, 两次下压的间隔时间为 5 s。

1.3.6 TBARS值的测定

准确称取绞碎獭兔肉样 10 g, 加入 50 mL 7.5% (体积分数) 三氯乙酸 (含 0.1% EDTA-2Na), 恒温超声 30 min, 使其充分溶解, 双层滤纸过滤 2 次。准确吸取 5 mL 上述滤液放入试管中, 加 5 mL TBA 溶液, 摇匀后放入 90 $^{\circ}\text{C}$ 水浴锅中水浴 40 min, 冷却 1 h 后转移至离心管, 1 600 r/min 条件下离心 5 min, 静止后将上层清液转移到另一试管, 加入 5 mL 氯仿, 摇匀静置, 吸出上清液, 在 532 nm 处和 600 nm 处测定吸光值, TBARS 值按下式计算:

$$D = \frac{(A_{532} - A_{600}) \times 40 \times 72.06}{155 \times m} \quad (3)$$

式中:

D ——硫代巴比妥酸反应物含量 (TBARS), mg/kg;

m ——最终试样溶液所代表的试样质量, g。

1.3.7 蛋白质氧化的测定

1.3.7.1 蛋白质溶解度的测定

配制质量浓度为 2 mg/mL 的肌原纤维蛋白溶液, 在 4 $^{\circ}\text{C}$ 5 000 r/min 冷冻离心机中离心 15 min, 取上清液测其蛋白质质量浓度, 溶解度按下式计算:

$$S = \frac{C_2}{C_1} \times 100\% \quad (4)$$

式中:

S —溶解度, %;

C_1 —离心前蛋白质的质量浓度, mg/mL;

C_2 —离心后上清液中蛋白质的质量浓度, mg/mL。

1.3.7.2 羰基含量 (CV) 的测定

称取约 0.2 g 组织样本, 加入 2 mL 提取液, 充分匀浆后于 4 °C, 5 000 r/min, 离心 10 min, 取上清, 加入 0.2 mL 试剂一 (使用前根据样本数, 每支加 1 mL 水震荡溶解后离心取上清使用, 每支为 10 个样本用量, 溶液变黑后即不可再继续使用), 室温放置 10 min, 4 °C, 12 000 r/min 离心 10 min, 取上清待测, 具体步骤参照蛋白质羰基含量试剂盒说明书。

1.3.7.3 总巯基含量 (-SH) 的测定

称取约 0.1 g 组织, 加入 1 mL 的提取液, 冰浴匀浆; 8 000 g、常温离心 10 min, 取上清待测, 具体步骤参照巯基测定试剂盒说明书。

1.3.8 挥发性风味物质的测定

顶空固相微萃取 (HS-SPME): 用电子天平称取 4 g 样品放入顶空瓶中, 加入 4 mL 饱和食盐水, 50 °C 下平衡 30 min, 然后将萃取头 (85 μ m CAR/PDMS) 插入顶空瓶中富集萃取 30 min, 在 250 °C 脱附 5 min 进样。

GC 条件: 色谱柱 DB-5MS (30 m \times 25 mm \times 0.5 μ m), 载气, He; 色谱柱起始温度 50 °C, 保持 2 min, 先以 15 °C/min 升至 100 °C, 保持 2 min, 再以 15 °C/min 升至 220 °C, 保持 5 min, 恒定流量为 1.0 mL/min。

MS 条件: GC-MS 接口温度 220 °C, 扫描范围

45~450 u, 全扫描方式。

定性、定量分析: 所有的化合物经 NIST 11 谱库检索, 保留匹配度大于 800 的结果, 结合文献和人工谱图分析确定化合物, 根据峰面积及峰面积占总面积的百分量对化合物进行定量分析。

1.4 数据处理

以上每组实验重复三次, 测定结果用“平均值 \pm 标准差”表示。用 OriginPro 2018 进行数据处理、曲线绘制, 利用 SPSS 27.0 软件进行差异显著性分析及主成分分析; 用 SIMCA 14.1 软件进行预测变量重要性投影 (Variable Importance in Projection, VIP) 的计算, 以 VIP>1 为条件筛选差异香气成分。

2 结果与分析

2.1 反复冻融对獭兔肉营养成分及肉色的影响

由表 1 可知, 獭兔肌肉中水分含量随着冻融次数的增加而显著降低 ($P<0.05$)。水分含量从 73.62% 下降到 67.72%, 下降了 5.90%, 原因可能为冻融过程中冰晶不断生长, 使肌肉组织受到挤压、拉伸等机械作用, 导致细胞破裂, 水分流失^[8], Shi 等^[9]研究发现冷冻降低了鲈鱼组织的水分含量, 与本研究结果相似; 灰分是高温灼烧下有机物挥发后残留的无机物, 第一次冻融后獭兔肉灰分含量达最高值, 但从第 2 次冻融到第 7 次冻融期间, 灰分含量没有显著性变化 ($P>0.05$), 结果表明反复冻融对灰分含量的影响较小^[10]。

表 1 反复冻融对獭兔肉营养成分及肉色的影响

Table 1 Effect of repeated freezing and thawing on the nutritional composition of white Rex rabbit meat

冻融次数	水分/%	灰分/%	粗脂肪/%	粗蛋白/%	L^*	a^*	b^*
0	73.62 \pm 0.03 ^a	1.21 \pm 0.03 ^f	3.79 \pm 0.17 ^a	24.13 \pm 0.95 ^a	54.43 \pm 0.06 ^f	9.84 \pm 0.07 ^a	5.84 \pm 0.16 ^f
1	73.51 \pm 0.13 ^b	1.63 \pm 0.03 ^a	3.51 \pm 0.18 ^a	23.23 \pm 0.04 ^a	55.64 \pm 0.04 ^f	8.68 \pm 0.04 ^b	6.25 \pm 0.25 ^f
2	72.37 \pm 0.03 ^c	1.43 \pm 0.03 ^c	3.06 \pm 0.25 ^b	21.62 \pm 0.07 ^b	58.71 \pm 1.07 ^c	6.42 \pm 0.13 ^c	8.43 \pm 0.62 ^c
3	70.71 \pm 0.04 ^e	1.50 \pm 0.01 ^d	2.51 \pm 0.10 ^c	20.43 \pm 0.03 ^c	60.09 \pm 0.51 ^d	5.73 \pm 0.08 ^d	9.54 \pm 0.16 ^d
4	71.26 \pm 0.07 ^d	1.61 \pm 0.01 ^b	1.95 \pm 0.03 ^d	19.83 \pm 0.06 ^c	62.35 \pm 0.34 ^c	4.56 \pm 0.24 ^e	10.31 \pm 0.06 ^{cd}
5	69.51 \pm 0.09 ^f	1.54 \pm 0.01 ^{cd}	1.43 \pm 0.01 ^e	18.75 \pm 0.08 ^d	64.37 \pm 0.11 ^b	2.87 \pm 0.01 ^f	11.27 \pm 0.48 ^{bc}
6	68.74 \pm 0.13 ^e	1.58 \pm 0.01 ^{bc}	1.17 \pm 0.06 ^e	17.47 \pm 0.08 ^e	65.58 \pm 0.78 ^b	2.13 \pm 0.08 ^e	11.84 \pm 0.03 ^{ab}
7	67.72 \pm 0.03 ^h	1.52 \pm 0.02 ^d	1.03 \pm 0.06 ^e	17.42 \pm 0.01 ^c	67.29 \pm 0.54 ^a	1.47 \pm 0.01 ^e	12.63 \pm 0.92 ^a

注: 同一列数据标注相同字母表示差异不显著 ($P>0.05$), 标注不同字母表示差异显著 ($P<0.05$), 下表同。

冻融 7 次后,粗脂肪含量从 3.79% 下降至 1.03% ($P<0.05$), 原因可能为脂肪氧化多发生在细胞膜水平上, 反复冻融增强了冰晶的破坏作用, 加速了对细胞和肌纤维结构和完整性的破坏, 促进了脂肪的氧化^[11]。

粗蛋白质含量 24.13% 降低至 17.42% ($P<0.05$), 原因可能为反复冻融后肌原纤维蛋白和肌浆蛋白发生降解, 蛋白质大量解离, 样品中可溶性蛋白流失量增加, 而其他干物质相对稳定, 不易降解, 流失量较少, 两者流失量的比例不同影响了样品中粗蛋白的含量^[12]。

蔡勇等^[13]研究发现, 羊肉在冻融过程中, 粗脂肪含量由 15.61% 增加至 18.13%、16.14%, 粗蛋白含量由 75.69% 降低至 69.08%, 与本研究趋势相同。

从表 1 可以看出: 随着冻融次数增加, 兔肉的 L^* 值从 54.43 增至 67.29、 b^* 值 5.84 增至 12.69 ($P<0.05$), a^* 值从 9.84 下降至 1.47 ($P<0.05$); a^* 值下降的原因为肌肉中酶活性减弱, 高铁肌红蛋白的比例上升, 而 L^* 值和 b^* 值的上升主要由于反复冻融过程中微生物数量增多, 促使脂肪氧化产生游离脂肪酸等酸性物质^[14]。Huang 等^[15]研究发现不同冻融循环期间鲶鱼样品的 a^* 值从 6.38 下降到 3.11, b^* 值从 5.49 上升到 8.31, L^* 值从 54.89 上升到 61.01, 本研究结果与其一致。

2.2 反复冻融对獭兔肉的 pH 值和保水性的影响

表 2 反复冻融对獭兔肉 pH 值和保水性的影响

Table 2 Effect of repeated freezing and thawing on pH value and water retention of white Rex rabbit meat

冻融次数	pH 值	CL/%	TL/%
0	6.25 ± 0.02 ^{ab}	1.67 ± 3.50 ^b	15.64 ± 0.00 ^f
1	6.32 ± 0.14 ^a	2.08 ± 2.02 ^g	18.33 ± 0.01 ^{ef}
2	6.14 ± 0.05 ^{bc}	2.4 ± 0.54 ^f	21.88 ± 0.04 ^{de}
3	6.05 ± 0.04 ^{cd}	4.49 ± 0.44 ^e	25.47 ± 0.03 ^{cd}
4	5.96 ± 0.01 ^d	5.78 ± 4.00 ^d	27.65 ± 0.01 ^{bc}
5	5.72 ± 0.05 ^e	6.56 ± 2.27 ^c	30.87 ± 0.03 ^{ab}
6	5.69 ± 0.03 ^e	7.69 ± 1.78 ^b	32.31 ± 0.06 ^{ab}
7	5.39 ± 0.17 ^f	8.13 ± 1.52 ^a	32.62 ± 0.02 ^a

从表 2 可以看出: 第 0 次冻融兔肉 pH 值为 6.25, 第 1 次冻融后升高至 6.32, 这是由于冻融使部分蛋白质分解产生氨以及含氮的碱性有机化合物^[12]; 从第 2 次冻融开始 pH 值显著下降, 由 6.32 下降到了 5.39, 原因可能为肉中部分蛋白质和脂肪被水解为游离氨基酸和游离脂肪酸等酸性物质^[16]。

Diao 等^[17]发现, 鱼肉样品的 pH 值在储存开始时相似, 在冷冻储存的 24 周内逐渐降低, 与本研究结果相似。

肉品的持水性可由解冻损失和蒸煮损失共同反映, 二者的损失率越大, 肉品持水力越差^[17]。随着冻融次数的增加, 兔肉的解冻损失和蒸煮损失均呈显著上升趋势 ($P<0.05$), 同郑杭娟等^[18]的研究结果一致。原因为当温度波动次数过多时, 会使冰晶不断形成又消失, 使肌肉组织和细胞严重受损, 肌肉持水力下降, 部分融化的水无法完全被组织吸收回复到冻前状态, 进而导致肉品解冻损失较高, 在加热处理时, 由于毛细作用的影响, 肌肉产生挤压流失液, 造成较大的蒸煮损失^[15]。

2.3 反复冻融对獭兔肉质构的影响

质构特性是评价肉品质好坏的依据之一。从表 3 可以看出, 四项指标总体均呈下降趋势^[19]。

经过前两次冻融, 肉的硬度增加, 后 5 次冻融兔肉硬度下降明显, 相比第 0 次冻融肉样而言, 其硬度下降 54.01%; 反复冻融 7 次后回复力从 0.67 g 降到 0.43 g, 显著下降了 35.82% ($P<0.05$); 内聚力从新鲜肉的 0.68 降低为 0.47, 显著下降了 30.88% ($P<0.05$); 弹性从 0.28 mm 降到 0.19 mm, 显著下降了 32.14% ($P<0.05$)。水分损失和蛋白质变性都会影响反复冻融獭兔肉的 TPA 特性, 冻融过程中肉品内部结构由于受到冰晶的破坏, 蛋白质氧化程度增加, 蛋白质分子间发生聚集, 肌肉内部结构变得松散, 肉品的硬度、弹性、回复性、内聚力不断降低, 冻融次数越多, 下降越快^[20]。

2.4 反复冻融对獭兔肉 TBARS 值的影响

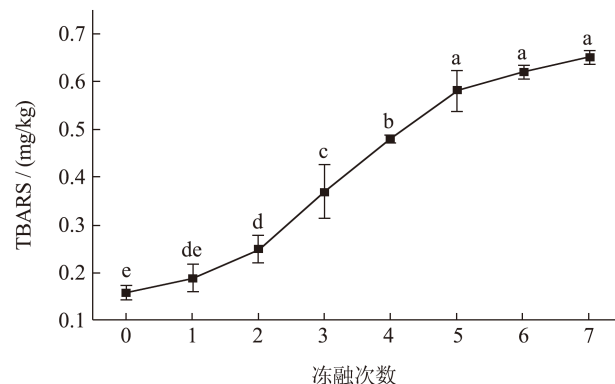


图 1 反复冻融对獭兔肉 TBARS 的影响

Fig.1 Effects of freezing-thaw times on the TBARS of white Rex rabbit meat

注: 不同小写字母表示差异显著 ($P<0.05$)。图 2-4 同。

表 3 反复冻融对獭兔肉质构的影响

冻融循环次数	硬度/N	回复力/g	内聚性	弹性/mm
0	2 054.24 ± 76.11 ^{abc}	0.67 ± 0.09 ^a	0.68 ± 0.07 ^a	0.28 ± 0.01 ^a
1	2 189.83 ± 139.90 ^a	0.64 ± 0.05 ^{ab}	0.67 ± 0.07 ^{ab}	0.26 ± 0.02 ^{ab}
2	2 160.39 ± 335.57 ^{ab}	0.61 ± 0.02 ^{abc}	0.63 ± 0.04 ^{abc}	0.24 ± 0.01 ^{abc}
3	1 825.79 ± 191.80 ^{bc}	0.60 ± 0.06 ^{abcd}	0.60 ± 0.03 ^{bcd}	0.23 ± 0.01 ^{bcd}
4	1 410.83 ± 216.78 ^c	0.55 ± 0.03 ^{bcd}	0.58 ± 0.01 ^{cd}	0.22 ± 0.03 ^{cd}
5	1 198.42 ± 68.87 ^d	0.51 ± 0.04 ^{cde}	0.54 ± 0.04 ^{de}	0.21 ± 0.01 ^{de}
6	1 021.15 ± 74.90 ^d	0.48 ± 0.07 ^{de}	0.52 ± 0.05 ^e	0.20 ± 0.04 ^e
7	944.77 ± 32.87 ^d	0.43 ± 0.09 ^e	0.47 ± 0.04 ^e	0.19 ± 0.02 ^e

TBARS 值是评价肉品脂肪氧化程度的重要指标, 可用于反映脂肪氧化过程中生成过氧化物和其他有害物质的多少^[21]。从图 1 可以看出: 反复冻融 7 次后獭兔肉 TBARS 值显著上升, 从 0.16 mg/kg 增长至 0.65 mg/kg, 增加了 306.25%。表明獭兔肉中的脂肪氧化程度随着冻融次数的增加而显著增加 ($P < 0.05$), 这可能是由于冰晶的生长与消失使得肌肉细胞被破坏, 导致胞内酶的释放, 最终促进了獭兔肉脂肪的氧化^[22]。Huang 等^[15]研究发现而未处理样品 TBARS 值从 0.025 mg/kg 增加到 0.043 mg/kg, 本研究结果与其相似。

2.5 反复冻融对獭兔肉蛋白质氧化程度的影响

2.5.1 反复冻融对獭兔肉肌原纤维蛋白溶解度的影响

从图 2 可以看出: 反复冻融 7 次后, 獭兔肉肌原纤维蛋白溶解度显著下降, 从 62.84% 降低到 40.31%, 下降了 35.85%。分析认为冻融使肌原纤维蛋白分子结构改变, 蛋白质分子稳定性降低, 疏水相互作用增强, 氢键和范德华力减弱, 进而使其形成大分子的不溶性凝集体, 蛋白质溶解度显著下降^[23]。且前 3 次冻融过程中蛋白质溶解度降低了 17.84%, 原因可能为肌红蛋白的氧化加剧了肌原纤维蛋白的氧化, 更多的二硫键形成, 蛋白质聚集程度增大, 溶解度降低; 后 4 次冻融过程中降低了 14.54%, 即肌原纤维蛋白溶解度的下降速率随着冻融次数的增加而逐渐降低, 原因可能为肉品在解冻过程中发生汁液流失, 导致蛋白质含量降低^[24]。邓

钰萍等^[25]在研究鸭肉品质时有相同发现, 肌原纤维蛋白溶解度在冻融 1 次和 3 次后下降了 41.82%, 在冻融 6 次和 9 次的过程中下降了 25.69%。

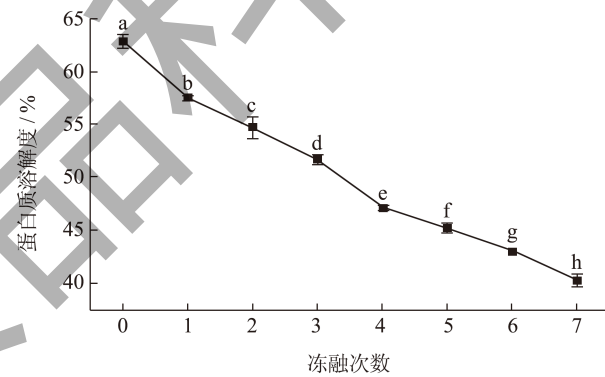


图 2 反复冻融对獭兔肉肌原纤维蛋白溶解度的影响

Fig.2 Effects of repeated freezing and thawing on the solubility of white Rex rabbit myofibrillar protein

2.5.2 反复冻融对獭兔肉-SH值的影响

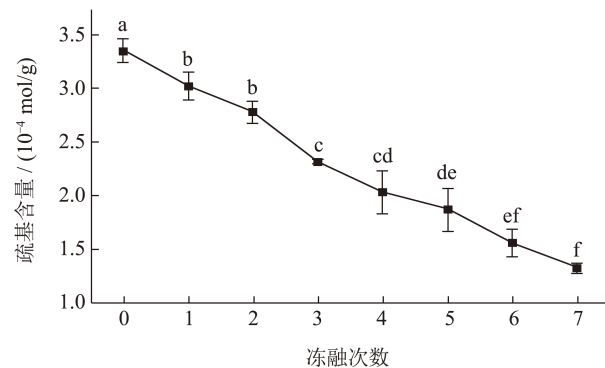


图 3 反复冻融对獭兔肉巯基含量的影响

Fig.3 Effects of repeated freezing and thawing on sulfhydryl content in white Rex rabbit meat

巯基是蛋白质的特征基团，巯基含量可以反映蛋白质的氧化程度，巯基含量越少，蛋白质氧化程度越高。从图3可以看出：反复冻融7次后獭兔肉中巯基含量显著下降，由 3.35×10^{-4} mol/g 下降到 1.32×10^{-4} mol/g，下降了60.59%。吴兴阁等^[6]发现经7次冻融后猪肉中巯基含量下降了40.34%，与本研究结果相似。随着冻融次数的增加，獭兔肉肌原纤维蛋白巯基含量逐渐降低，表明蛋白质氧化程度越来越高，主要是因为冻融过程中有大量自由基生成，诱导蛋白质发生氧化，在氧化还原酶的催化下蛋白质中的巯基转化成二硫键^[26]。前3次冻融使得獭兔肉巯基含量降低了30.75%，后4次冻融过程中巯基含量降低了34.98%，说明在冻融3次后，獭兔肉肌原纤维蛋白的氧化速率相对增加^[27]。

2.5.3 反复冻融对獭兔肉CV值的影响

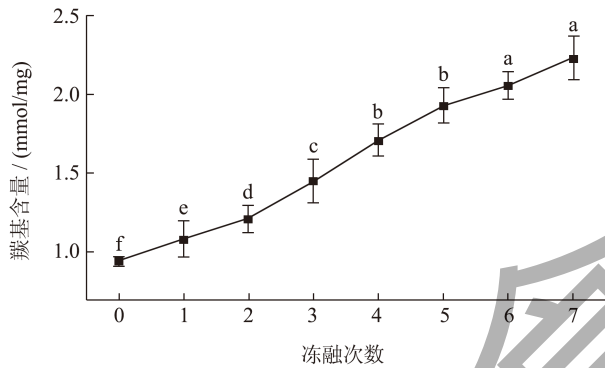


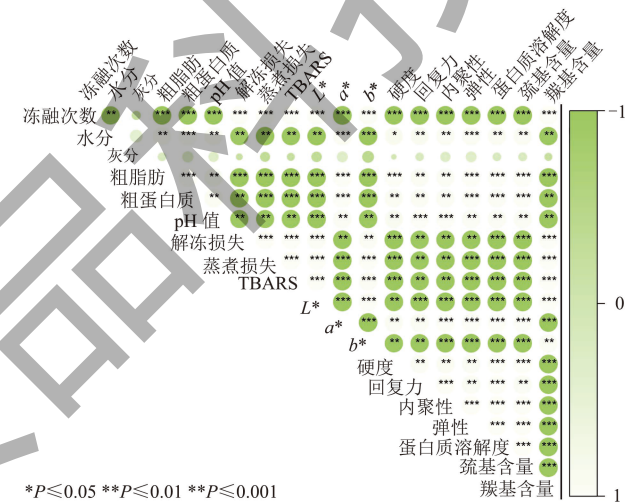
图4 反复冻融对獭兔肉羰基含量的影响

Fig.4 Effects of repeated freezing and thawing on carbonyl content of white Rex rabbit meat

羰基含量是评价蛋白质氧化程度的另一重要指标。从图4可以看出：反复冻融7次后獭兔肉中羰基含量显著上升，从0.94 nmol/mg 升到2.33 nmol/mg，上升了64.37%。该结果与Cheng等^[28]对猪肉的冻融研究结果相符。这说明冻融过程中蛋白质氧化持续存在，原因可能为羰基碳原子具有较高的能量，它能够与氨基酸分子中的氮原子或氧原子直接发生反应，导致蛋白质肽链断裂，使氨基酸分子中的氮原子、氧原子变成羰基^[29]。前3次冻融过程中羰基含量增加了54.26%，后4次冻融过程中羰基含量增加了30.40%，原因可能为部分羰基发生了亲核加成反应，使得后期羰基含量无显著增加^[30]。

2.6 冻融次数及獭兔肉各品质指标相关性

由图5可知，冻融次数与水分呈显著负相关 ($P < 0.01$)，与除灰分外的其他指标均呈极显著相关性 ($P < 0.001$)；水分与TBARS值、与羰基含量呈显著负相关 ($P < 0.01$)，表明蛋白质与脂质氧化与肉品水分含量有密切联系；相关性研究发现质构指标与蛋白质溶解度呈极显著正相关 ($P < 0.001$)，与羰基含量呈极显著负相关 ($P < 0.001$)，表明反复冻融过程中蛋白质氧化与獭兔肉嫩度有密切联系^[30]。相关性分析表明随着冻融次数的增加獭兔肉品质下降情况明显，从肉品加工与食用角度考虑，蛋白质与脂肪氧化在一定程度上可反应獭兔肉在反复冻融过程中的品质。



* $P \leq 0.05$ ** $P \leq 0.01$ *** $P \leq 0.001$

图5 相关性分析

Fig.5 Correlation analysis

2.7 反复冻融对獭兔肉挥发性风味物质的影响

使用HS-SPME-GC-MS技术对不同冻融次数獭兔肉中挥发性物质进行检测，共检出挥发性物质149种(图6~13,表4)，对其进行分类(表5)并进行主成分分析(图14)。由图6可知，獭兔肉在冻融过程中的挥发性风味物质有3个主成分，贡献率分别为41.67%、24.50%、14.20%，累计贡献率达80.37%，各主成分特征大于1，因此这3个主成分能较好反映獭兔肉在冻融过程中挥发性风味物质的变化。其中构成PC1的为醛类、酸类、醇类、酮类、酯类；PC2为烃类、醚类、芳香族；PC3为杂环类及其他物质。

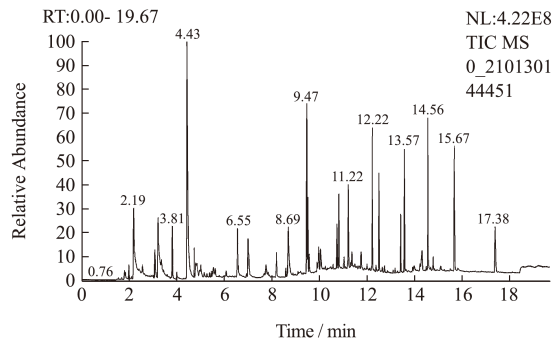


图6 獭兔肉冻融0次时挥发性化合物总离子流图

Fig.6 Total ion flow diagram of volatile compounds in Rex rabbit meat during freeze-thaw 0 time

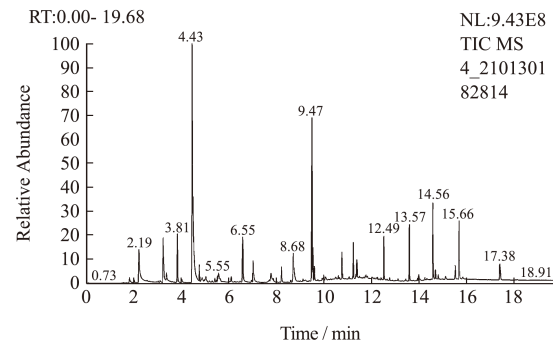


图10 獭兔肉冻融4次时挥发性化合物总离子流图

Fig.10 Total ion flow diagram of volatile compounds in Rex rabbit meat during freeze-thaw 4 time

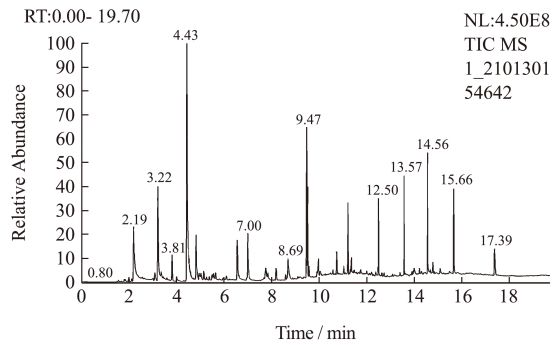


图7 獭兔肉冻融1次时挥发性化合物总离子流图

Fig.7 Total ion flow diagram of volatile compounds in Rex rabbit meat during freeze-thaw 1 time

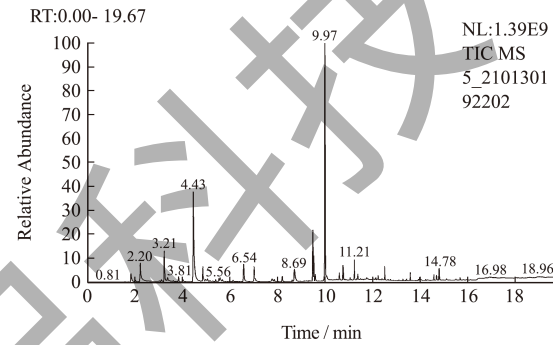


图11 獭兔肉冻融5次时挥发性化合物总离子流图

Fig.11 Total ion flow diagram of volatile compounds in Rex rabbit meat during freeze-thaw 5 time

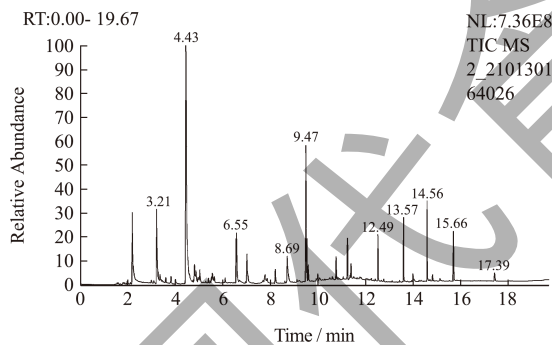


图8 獭兔肉冻融2次时挥发性化合物总离子流图

Fig.8 Total ion flow diagram of volatile compounds in Rex rabbit meat during freeze-thaw 2 time

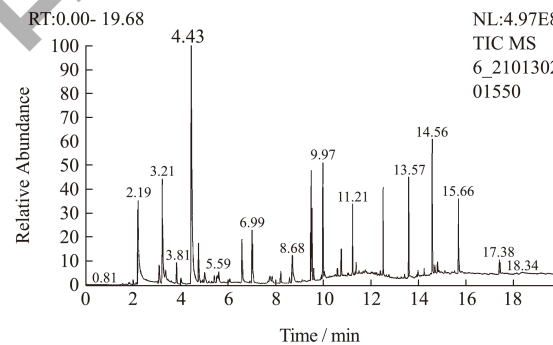


图12 獭兔肉冻融6次时挥发性化合物总离子流图

Fig.12 Total ion flow diagram of volatile compounds in Rex rabbit meat during freeze-thaw 6 time

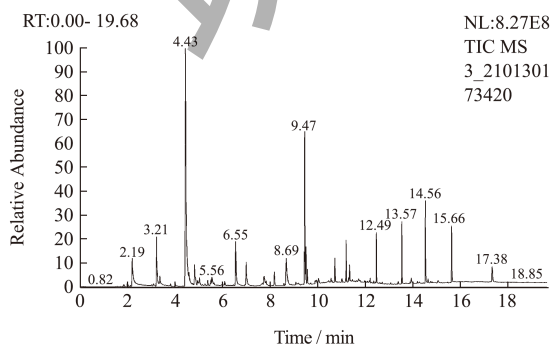


图9 獭兔肉冻融3次时挥发性化合物总离子流图

Fig.9 Total ion flow diagram of volatile compounds in Rex rabbit meat during freeze-thaw 3 time

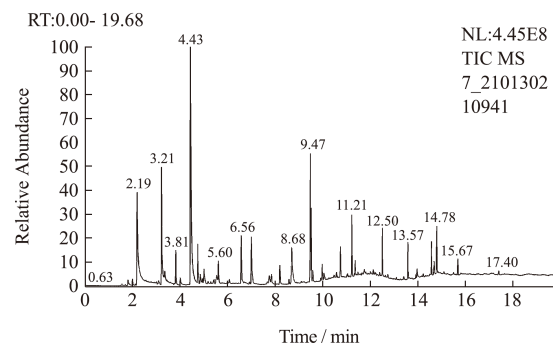


图13 獭兔肉冻融7次时挥发性化合物总离子流图

Fig.13 Total ion flow diagram of volatile compounds in Rex rabbit meat during freeze-thaw 7 time

表 4 反复冻融过程中獭兔肉挥发性成分的变化 (%)

Table 4 Changes in volatile components during of freezing-thaw times on the white Rex rabbit meat (%)

序号	化合物名称	保留时间/min	冻融次数							
			0	1	2	3	4	5	6	7
醛类	1 戊醛 (Pentanal)	3.36	0.77	1.22	1.05	1.31	—	—	—	—
	2 己醛 (Hexanal)	4.43	13.61	18.83	24.26	26.19	25.45	15.96	18.25	19.62
	3 庚醛 (Heptanal)	5.56	—	0.95	1.47	1.73	1.68	1.16	0.81	—
	4 辛醛 (Octanal)	7.68	2.69	3.65	5.32	3.97	—	—	—	—
	5 壬醛 (Nonanal)	8.69	3.59	2.34	2.24	3.80	3.83	2.98	2.77	3.92
	6 癸醛 (Decanal)	10.04	1.06	0.50	0.34	0.61	0.40	—	—	0.63
	7 苯甲醛 (Benzaldehyde)	1048	0.29	0.35	0.33	0.46	0.38	0.32	0.35	0.42
	8 十四醛 (Tetradecanal)	15.50	0.13	0.33	0.28	0.32	0.95	0.59	—	—
	9 14-十八烯醛 (14-Octadecenal)	14.68	—	—	0.16	—	—	—	—	—
	10 4-乙基-2-己炔醛 (4-Ethyl-2-hexynal)	9.10	—	—	—	0.22	0.20	—	—	—
	11 反-2-辛烯醛 (2-octanal,(E)-)	7.93	1.18	2.08	—	1.82	—	1.38	—	—
	12 反-2-壬烯醛 (2-nonanal,(E)-)	7.85	1.39	0.58	—	—	—	0.76	0.91	—
	13 顺-2-庚烯醛 (2-heptanal,(Z)-)	9.63	1.61	1.65	1.32	1.77	—	—	—	—
烃类	14 辛烷 (Octane)	1.99	0.49	0.22	0.27	0.29	0.42	0.26	0.37	0.34
	15 二氯甲烷 (Dichloromethane)	3.81	1.83	—	0.55	0.22	—	0.59	0.80	—
	16 十一烷 (Undecane)	6.37	0.39	—	—	—	—	—	—	—
	17 十二烷 (Dodecane)	5.45	0.17	—	—	—	—	—	—	—
	18 十二甲基环己氧烷 (Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-)	7.00	2.93	—	—	—	—	—	—	—
	19 十四烷 (Tetradecane)	8.60	0.28	0.27	0.31	0.34	0.14	0.18	0.42	0.64
	20 十六烷 (Hexadecane)	11.04	—	—	—	—	0.20	0.37	0.53	0.25
	21 7-己基-二十烷 (Eicosane,7-hexyl-)	11.67	0.25	—	—	—	—	—	—	—
	22 癸烷 (Nonadecane)	12.00	0.24	0.91	—	0.58	—	0.58	—	—
	23 硫代环己烷 (Cyclohexane, thio-)	12.38	0.26	0.24	—	—	—	—	—	—
	24 三氯甲烷 (Trichloromethane)	3.81	—	1.38	—	—	3.04	—	—	1.83
	25 3-三氟乙酰氧基十五烷 (3-Trifluoroacetoxypentadecane)	9.30	—	0.35	—	0.47	0.05	0.13	—	—
	26 戊基-环丙烷 (Cyclopropane, pentyl-)	10.74	—	0.99	—	—	—	—	—	1.72
	27 十四烷基环氧乙烷 (Oxirane, tetradecyl-)	15.49	—	—	—	—	—	0.08	0.29	1.16
	28 二甲基己烷 (Hexane, dimethyl-)	1.99	—	—	—	—	0.25	—	0.23	—
	29 环癸烷 (Cyclodecane)	14.22	—	—	—	—	0.22	—	0.32	—
	30 二甲基庚烷 (Oxetane, dimethyl-)	5.27	—	—	—	—	0.09	—	—	—
	31 二溴-十二烷 (Dodecane, dibromo-)	11.74	—	—	—	—	0.93	—	—	—
	32 乙基丁基-十八烷 (Octadecane, ethylbutyl-)	18.91	—	—	—	—	0.03	—	—	—
	33 四甲基环丁烷 (Cyclobutane, tetramethyl-)	5.25	—	—	—	—	—	0.13	—	—
	34 三甲基庚烷 (Heptane, trimethyl-)	5.40	—	—	—	—	—	—	0.37	—
	35 甲基环己烯 (Cyclohexene, methyl-)	5.64	0.33	—	—	—	—	—	—	—
	36 三甲基己烯 (Hexene, trimethyl-)	13.18	0.17	—	—	—	—	—	—	—
	37 甲基乙烯基环己烯 (Cyclohexene, methylethenyl-)	5.66	—	0.36	—	—	—	0.26	0.70	1.37

续表 4

序号	化合物名称	保留时间/min	冻融次数							
			0	1	2	3	4	5	6	7
38	壬十四烯 (Nonadecatetraene)	14.30	—	0.27	—	—	—	—	—	—
39	柠檬烯 (Limonene)	5.63	—	—	0.63	—	—	—	—	—
40	环辛四烯 (Cyclooctatetraene)	6.68	—	—	0.64	—	—	—	—	0.38
41	2-肉豆蔻酰乙烯 (2-Myristinoyl pantetheine)	1.48	—	—	—	—	0.07	—	—	—
42	壬十三烯 (Nonadecatriene)	14.31	—	—	—	—	0.24	—	—	—
43	丙烯醛环丁烯 (Cyclobutene, propenylidene-)	4.00	—	—	—	—	—	—	—	0.61
44	乙醇 (Ethanol)	3.09	1.35	0.69	0.33	—	—	—	1.32	—
45	甲氧基丙醇 (Propanol, methoxy-)	5.17	0.23	0.57	—	—	0.11	0.15	0.13	0.2
46	乙烯基双环己醇 (Ethenyl-Bicyclo-ol)	5.54	0.76	—	—	—	—	—	—	0.93
47	正戊醇 (1-Pentanol)	6.56	2.54	3.11	4.65	4.42	3.82	2.79	3.08	3.42
48	正己醇 (1-Hexanol)	8.19	1.09	0.73	1.02	1.11	1.15	0.78	0.76	1.21
49	甲基十八二烯 (Methyl-octadecadien-ol)	9.10	0.15	0.16	—	—	—	—	—	—
50	1-辛烯-3-醇 (1-Octen-3-ol)	9.47	7.99	10.44	10.69	12.38	11.45	7.68	10.28	9.34
51	乙基己醇 (Hexanol, ethyl-)	9.97	1.44	1.38	0.72	0.46	1.06	0.77	—	—
52	1-辛醇 (1-Octanol)	10.74	1.45	1.39	1.26	1.54	1.64	1.42	1.27	1.31
52	2-辛-1-醇 (E)- (2-Octen-1-ol, (E)-)	11.36	1.07	1.34	1.49	1.49	1.5	0.83	0.86	1.03
54	乙氧基乙醇 (Ethanol, ethoxyethoxy-)	11.48	0.39	—	—	—	0.62	—	—	—
55	苯乙醇 (Phenylethyl Alcohol)	14.00	0.68	—	—	—	—	—	—	—
56	1-壬醇 (1-Nonanol)	11.75	0.80	0.38	0.29	0.5	0.74	0.50	0.35	0.91
57	甲基十六醇 (Hexadecanol, methyl-)	8.59	—	0.21	0.13	—	—	—	—	—
58	十五二烯醇 (Pentadecadien-ol)	9.10	—	0.07	0.22	—	—	—	0.14	0.08
59	1-戊烯-3-醇 (1-Penten-3-ol)	9.47	—	0.19	0.28	0.33	0.34	0.23	—	—
60	甲基丁醇 (methyl-Butanol, (S)-)	8.31	—	0.15	—	—	—	—	—	—
61	二甲基辛二烯醇 (Dimethyl-Octadien-ol)	10.58	—	0.37	—	—	—	—	0.40	0.35
62	1-十一烯醇 (1-Undecanol)	14.23	—	0.32	0.08	—	0.13	0.13	—	0.18
63	三甲基十二醇 (Dodecanol, trimethyl-)	9.20	—	—	0.35	—	—	—	—	—
64	三甲基双环庚烷醇 (Bicyclo, heptan-ol, trimethyl-)	10.67	—	—	0.32	—	—	—	—	—
65	甲基己烯醇 (Methyl-hexen-ol)	13.77	—	—	—	1.75	—	—	—	—
66	二甲基环己醇 (Cyclohexanol, dimethyl-)	10.58	—	—	—	0.47	0.44	—	—	—
67	十二烷醇 (Dodecanol)	14.22	—	—	—	0.18	—	—	—	—
68	反式壬二烯醇 (trans, trans-nona-dienol)	14.30	—	—	—	0.24	—	—	—	—
69	庚醇 (1-Heptanol)	9.57	—	—	—	—	0.99	—	—	—
70	苯氧基乙醇 (Ethanol, phenoxy-)	15.82	—	—	—	—	0.39	—	—	—
71	十八烷氧基乙醇 (Ethanol, octadecenyloxy-,)	16.47	—	—	—	—	0.03	—	—	—
72	2-十六醇 (2-Hexadecanol)	1.55	—	—	—	—	—	0.09	0.13	—
73	松油醇 (Terpineol)	12.12	—	—	—	—	—	0.24	0.27	0.36
74	癸磺酰基甘露醇 (Mannitol, decylsulfonyl-)	9.19	—	—	—	—	—	—	0.21	—

续表 4

序号	化合物名称	保留时间/min	冻融次数								
			0	1	2	3	4	5	6	7	
75	十八烯炔诺酸甲酯 (Octadecen-ynoic acid, methyl ester)	5.79	0.10	0.09	—	—	—	—	—	—	
76	十八烯酸甲酯 (Octadecenoic acid methyl ester)	6.34	0.07	—	—	—	—	—	—	—	
77	癸酸癸酯 (Decanoic acid, decyl ester)	14.31	1.80	—	—	—	—	—	—	—	
78	氨基甲酸二乙酯 (Carbamodithioic acid, diethyl-, methyl ester)	14.78	0.57	0.71	0.47	0.27	0.36	1.23	0.79	2.78	
79	甲醇乙酸酯 (methanol, acetate)	13.21	0.11	—	—	—	—	—	—	—	
80	甲基十三烯醇丙酸 (Methyl-tridecen-ol, propionate)	15.5	—	0.37	—	—	—	—	—	—	
81	十八烯酸苯甲酯 (Octadecenoic acid, phenylmethyl ester)	5.18	—	—	0.08	—	—	—	—	—	
82	正己酸乙烯酯 (n-Caproic acid vinyl ester)	7.75	—	—	1.63	—	—	0.8	—	—	
83	羟基甲基乙基丙酸丙酯 (Propanoic acid, hydroxy-methylethy)	13.73	—	—	0.10	—	—	—	—	—	
酯类	84	十八酸羟基丁酯 (Octadecanoic acid, hydroxybutyl ester)	16.79	—	—	0.06	—	—	—	—	
	85	三甲基羟基戊酸异丁酯 (Pentanoic acid, trimethyl-hydroxy-, isobutyl ester)	13.73	—	—	—	0.13	—	—	—	
	86	顺式-十八烯酸甲酯 (Octadecenoic acid, methyl ester, cis-)	14.72	—	—	—	0.12	—	—	—	
	87	肉豆蔻酸异丙酯 (Isopropyl myristate)	14.67	—	—	—	—	0.69	—	—	
	88	三甲铵乙内酯 (Betaine)	2.11	—	—	—	—	—	0.07	—	
	89	二十碳三烯酸甲酯 (Eicosatrienoic acid, methyl ester,)	14.31	—	—	—	—	—	0.17	—	
	90	氨基甲酸苯酯 (Carbamic acid, phenyl ester)	15.09	—	—	—	—	—	—	0.25	0.18
	91	辛基环丙烷十四酸甲酯 (Cyclopropanetetradecanoic acid, octyl-, methyl ester)	16.01	—	—	—	—	—	—	0.48	0.32
	92	异丁基壬基草酸酯 (Oxalic acid, isobutyl nonyl ester)	6.91	—	—	—	—	—	—	—	0.16
	93	十四烯醇乙酸酯 (Tetradecen-ol, acetate)	15.80	—	—	—	—	—	—	—	0.28
酸类	94	氨基丁酸 (D-2-Aminobutyric acid)	2.11	0.08	—	—	—	—	—	—	
	95	5-氨基戊酸 (5-Aminovaleric acid)	5.29	0.13	0.20	—	0.14	—	—	0.07	0.10
	96	异戊酰甘氨酸 (N-Isovaleroylglycine)	5.38	0.12	—	—	—	—	—	—	—
	97	十八碳三烯酸 (Octadecatrienoic acid)	7.00	2.35	—	—	—	—	—	—	—
	98	D-2-氨基丁酸 (D-2-Aminobutyric acid)	2.11	—	0.13	0.07	—	—	—	—	—
	99	己酸 (Hexanoic acid)	14.47	—	0.14	0.12	—	—	—	—	—
	100	双环丙基辛酸 (Bicyclopropyl, methyl ester)	13.10	—	0.29	0.11	0.12	0.16	0.10	0.15	0.26
	101	2-肉豆蔻酸 (2-Myristyonic acid)	15.84	—	0.37	—	—	—	—	—	—
	102	3-甲基丁酸 (3-methyl-Butanoic acid)	16.19	—	0.60	—	—	—	—	—	—
	103	庚酸 (Heptanoic acid)	16.79	—	0.11	0.07	0.12	0.09	—	—	—

续表 4

序号	化合物名称	保留时间/min	冻融次数								
			0	1	2	3	4	5	6	7	
104	6-溴己酸 (6-bromo-Hexanoic acid)	19.50	—	0.16	—	—	—	0.21	—	—	
105	2-溴酸 (2-Bromotetradecanoic acid)	15.81	—	—	0.18	—	0.11	—	—	—	
106	3-羟基丙酸 (3-hydroxy-propionic acid)	18.02	—	—	0.08	—	—	—	—	—	
107	3-羟基十二酸 (Dodecanoic acid, 3-hydroxy-)	18.11	—	—	0.07	0.08	—	—	—	—	
酸类	108	十一酸 (Undecanoic acid)	19.50	—	—	0.15	—	—	0.58	0.47	0.32
	109	辛酸 (Octanoic acid)	16.34	—	—	—	0.08	0.14	0.12	—	—
	110	癸酸 (Decanoic acid)	18.01	—	—	—	—	—	1.36	1.42	0.74
	111	油酸 (Oleic Acid)	14.67	—	—	—	—	—	—	0.57	0.48
	112	11-溴苯甲酸 (11-Bromoundecanoic acid)	15.81	0.08	—	—	—	0.24	—	0.33	0.32
	113	乙基羟基吡喃酮 (Pyran, ethyl-hydroxy-)	7.63	0.35	—	—	—	—	—	—	—
	114	乙基庚酮 (Heptanone, ethyl)	7.75	—	1.41	—	—	—	—	—	—
	115	甲基庚酮 (Hepten, methyl-)	7.85	—	0.56	0.44	0.57	0.69	0.40	0.46	0.73
	116	丙酮 (Acetone)	6.83	—	—	0.09	—	—	—	—	—
酮类	117	二甲基呋喃酮 (Dimethyl, dihydrofuran-dione)	5.26	—	—	0.13	—	—	—	—	—
	118	辛二酮 (Octanedione)	12.04	—	—	0.26	—	—	—	—	—
	119	硝基异苯并呋喃 (nitroisobenzofuran-dione)	12.38	—	—	0.17	0.19	0.16	—	—	—
	120	辛酮 (Octanon)	6.45	—	—	—	0.06	0.08	—	—	—
	121	2,5-辛二酮 (2,5-Octanedione)	7.75	—	—	—	—	1.85	—	—	—
	122	氯亚甲基苯基酮 (chloromethylene, phenyl-)	10.47	—	—	—	—	—	0.31	—	—
	123	甲酚 (Levomenthol)	11.58	0.12	—	—	—	—	—	—	—
芳香族	124	甲苯 (Toluene)	4.00	0.47	0.47	0.55	0.38	0.36	0.47	0.52	0.58
	125	对二甲苯 (p-Xylene)	5.09	1.17	0.50	1.61	0.66	0.79	0.35	1.26	1.69
	126	苯酚 (Phenol)	15.10	0.33	0.53	0.35	0.31	0.31	0.26	—	—
	127	苯 (Benzene)	3.01	—	—	—	—	0.21	—	—	—
	128	乙苯 (Ethylbenzene)	4.84	—	—	—	—	—	—	0.14	0.63
	129	二甲基硫醚 (Dimethyl sulfide)	1.84	—	—	—	0.22	—	—	0.22	—
醚类	130	二甲醚 (Dimethyl ether)	3.08	—	—	—	0.30	—	0.39	—	—
	131	八乙二醇单十二烷基醚 (Octaethylene glycol monododecyl ether)	12.74	—	—	—	—	—	0.17	—	—
	132	氨基甲基四唑 (Amino-methyl-tetrazole)	7.94	1.17	—	—	—	—	—	—	—
	133	2-戊基呋喃 (2-pentyl-Furan)	6.10	0.35	0.33	0.53	0.43	0.49	0.23	0.28	0.29
	134	乙酰氧基乙基酮肟 (Acetoxyethyl-one oxime)	9.35	0.36	0.12	—	0.23	0.07	—	—	—
杂环类	135	乙氧基二甲基苯并呋喃 (Benzofuran, ethoxy-dihydro-dimethyl-)	16.71	—	—	0.07	—	—	—	—	—
	136	苯并咪唑 (Benzedrex)	10.31	—	—	—	0.07	—	—	—	—
	137	二甲氨基甲基硫脲 (Thiourea, dimethylaminomethyl)	6.81	—	—	—	—	0.04	—	—	—

续表 4

序号	化合物名称	保留时间/min	冻融次数								
			0	1	2	3	4	5	6	7	
138	左旋半乳糖 (l-Gala-l-ido-octose)	16.21	0.21	0.1	0.17	0.1	0.08	0.12	0.14	0.21	
139	二硫化碳 (Carbon disulfide)	1.80	0.65	0.49	0.25	0.51	0.62	0.62	0.63	0.52	
140	脱硫素 (Desulphosinigrin)	19.51	1.53	0.92	1.35	1.43	1.12	1.56	—	—	
141	D-吡喃葡萄糖苷 (D-Glucopyranoside)	16.83	0.36	0.19	0.28	0.16	0.57	0.29	0.48	0.75	
142	α -l-鼠李糖吡 (Alpha-l-rhamnopyranose)	19.38	—	0.16	—	—	—	—	—	—	
143	二甲基砜 (Dimethyl sulfone)	13.96	—	—	0.95	0.71	0.76	0.85	0.99	0.93	
其他	144 喹甲硫酸钠 (Quinomethionate)	3.09	—	—	—	—	0.24	—	—	—	
145	d-甘露糖 (d-Mannose)	15.25	—	—	—	—	—	0.20	0.25	0.27	
146	2-甲基戊酸酐 (Pentanoic acid, 2-methyl-, anhydride)	7.74	—	—	—	—	—	—	0.94	1.22	
147	苯基-D-葡萄糖苷 (Phenyl-D-glucoside)	15.09	—	—	—	—	—	—	—	0.25	
148	甲基丙基-d-半乳吡喃糖苷 (Methyl, methylpropyl-d-galactopyranoside)	6.31	—	—	—	—	—	—	—	0.15	
149	四乙酰基-d-木糖基腈 (Tetraacetyl-d-xylic nitrile)	10.43	—	—	—	—	—	—	—	0.15	

表 5 反复冻融过程中獭兔肉各类化合物总含量 (%) 及种类的变化

Table 5 Changes of total content and types of various compounds during freezing-thaw times on the white Rex rabbit meat

名称	第 0 次冻融	第 1 次冻融	第 2 次冻融	第 3 次冻融	第 4 次冻融	第 5 次冻融	第 6 次冻融	第 7 次冻融
醛	26.32 (10 种)	32.48 (11 种)	36.77 (10 种)	42.2 (11 种)	32.89 (7 种)	23.15 (7 种)	23.09 (5 种)	24.59 (4 种)
烃	7.34 (11 种)	4.99 (9 种)	2.40 (5 种)	1.90 (5 种)	5.68 (12 种)	2.58 (9 种)	4.03 (9 种)	8.30 (9 种)
醇	19.94 (13 种)	21.50 (14 种)	21.83 (16 种)	24.87 (12 种)	24.41 (15 种)	15.61 (12 种)	19.20 (13 种)	19.32 (12 种)
酯	2.65 (5 种)	1.17 (3 种)	2.34 (5 种)	0.52 (3 种)	1.05 (2 种)	2.27 (4 种)	1.52 (3 种)	3.72 (5 种)
酸	2.76 (5 种)	2.00 (8 种)	0.85 (8 种)	0.54 (5 种)	0.74 (5 种)	2.37 (5 种)	3.01 (6 种)	2.22 (6 种)
酮	0.35 (1 种)	1.97 (2 种)	1.09 (5 种)	0.82 (3 种)	2.78 (4 种)	0.71 (2 种)	0.46 (1 种)	0.73 (1 种)
芳香族	2.09 (4 种)	1.50 (3 种)	2.51 (3 种)	1.35 (3 种)	1.67 (4 种)	1.08 (3 种)	1.92 (3 种)	2.90 (3 种)
醚	0.00 (0 种)	0.00 (0 种)	0.00 (0 种)	0.52 (2 种)	0.00 (0 种)	0.56 (2 种)	0.22 (1 种)	0.00 (0 种)
杂环	1.88 (3 种)	0.45 (2 种)	0.60 (2 种)	0.73 (2 种)	0.60 (3 种)	0.23 (1 种)	0.28 (1 种)	0.29 (1 种)
其他	2.75 (4 种)	1.86 (5 种)	3.00 (5 种)	2.91 (5 种)	3.39 (6 种)	3.64 (6 种)	3.43 (6 种)	4.45 (9 种)

如图 15 所示, 柱状图可视化表征具体化合物对样本的总体贡献度, VIP 值越大, 挥发物的贡献度越高, 与其他组的差异越明显, 以 $VIP > 1$ 筛选不同冻融次数过程中的差异挥发物, 实验共筛选出 27 种化合物, 其中醇类 11 种, 烃类 8 种, 醛类 3 种, 酮类 2 种, 酸类 2 种, 酯类 1 种。

冻融过程中均检出了大部分挥发性成分, 醛类、醇类、酮类及醚类物质呈先上升后有所降低的趋势, 原因为冻融前期大量脂肪酸氧化降解, 后期氧化产物增加速率减慢, 美拉德反应减缓, 且产物减少^[31]。如表 4 及表 5, 检测得到醛类物质中主要有己醛、壬醛、苯甲醛、癸醛、十四醛等, 其中己醛

相对含量最高，它由不饱和脂肪酸分解产生，其含量变化常作为肉品脂肪氧化程度的评价指标和肉品风味恶化的主要指标^[32]，己醛含量的上升表明了冻融过程中脂质氧化降解对风味劣变影响较大^[33]。醇类化合物来源于醛类、酮类在酶作用下发生的还原反应，醇类物质中主要有正戊醇、正己醇、1-辛烯-3-醇、1-辛醇、1-壬醇等，其中不饱和醇阈值较低，对獭兔肉风味贡献率较高。

烃类、酸类、酯类及芳香族化合物含量整体呈先下降后升高的趋势；烃类物质中主要有辛烷、十四烷等，其阈值较高，对獭兔肉风味的贡献率较低，但有助于提高整体风味效果，烃类物质的产生和烷氧自由基的均裂有关；酸类物质阈值较高，对挥发性气味的贡献率较低，其产生的主要原因为脂肪发生氧化酸败，生成了小分子酸；酯类物质中主要有氨基甲酸二乙酯等，主要来源于脂肪发生酯化反应^[34]；芳香族化合物中主要有甲苯、对二甲苯、苯酚等，其来源于脂肪氧化过程中烷氧自由基的不断均裂与重组^[35]。

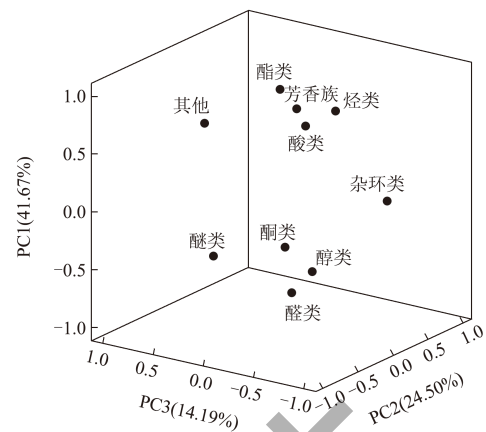


图 14 挥发性风味物质的主成分载荷图

Fig.14 Principal component loading diagram of volatile flavor substance

杂环类物质的含量随着冻融次数的增加逐渐减少，原因为氨基酸可以分解为氨和氨基，氨基可通过脱羧、脱羧基等方式进行重排，而其中的氢原子可与多种醛、酮、酯发生加合反应生成杂环化合物^[36]，但冻融过程中蛋白质氧化程度的增加、氨基化合物的不断减少抑制了杂环化合物的生成。

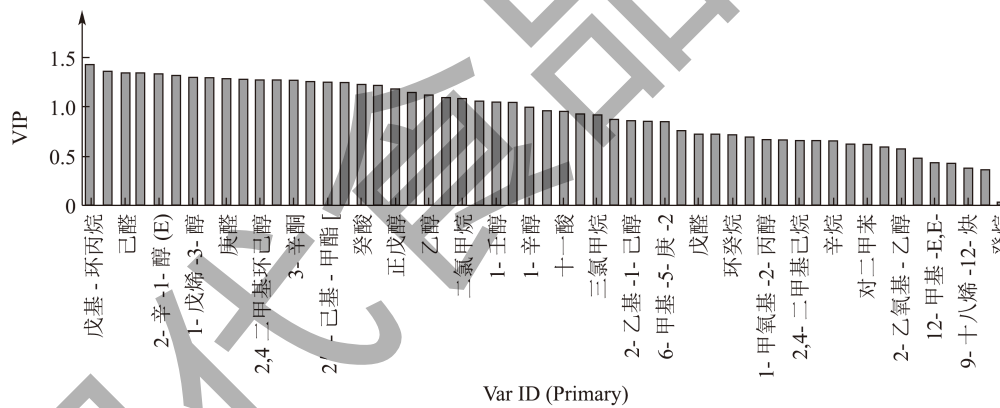


图 15 差异挥发物判别分析

Fig.15 Differential volatile discriminant analysis

3 结论

本文研究反复冻融对川白獭兔肉品质及风味物质的影响。通过反复冻融处理獭兔肉，结果显示在第3次冻融后，其水分含量、粗蛋白含量、pH值、质构特性的四项指标及蛋白质溶解度和巯基含量均显著降低；粗脂肪含量、解冻损失和蒸煮损失及羰基含量在第3次冻融后均显著升高；同时利用HS-SPME-GC-MS对獭兔肉的风味物质进行提取和分离检测，共得到149种挥发性风味物质，分析各物质

的成分及含量，结果显示獭兔肉总体风味劣化；反复冻融影响獭兔肉的品质和风味，使其商品价值和感官品质下降，因此在实际生产中，需完善冷链系统，为獭兔肉的运输保藏提供技术保障，应控制冻融次数在3次以内，减缓蛋白质和脂肪的氧化速度，减少獭兔肉品质劣化及其带来的经济损失。

参考文献

[1] 华进,肖阳,胡常武,等.四川肉兔产业技术创新及可持续发展对策研究——以四川自贡肉兔加工产业为例[J].中

- 国养兔,2020,238(4):17-22.
- [2] 潘永明,陈静.冷链物流风险分析及对策研究[J].物流工程与管理,2020,42(1):46-48.
- [3] 龚漱玉.反复冻融对生鲜三文鱼品质的影响[J].食品工业,2019,40(5):12-15.
- [4] SINGH A, BENJAKUL S. Proteolysis and its control using protease inhibitors in fish and fish products: a review [J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2018, 17(2): 496-509.
- [5] CHEN Q M, XIE Y F, XI J Z, et al. Characterization of lipid oxidation process of beef during repeated freeze-thaw by electron spin resonance technology and Raman spectroscopy [J]. Food Chemistry, 2018, 243: 58-64.
- [6] 吴兴阁,曾茂茂,何志勇,等.冻融对肌原纤维蛋白溶出猪肉糜体系蛋白质变性及其品质的影响[J].食品与发酵工业,2021,47(19):101-110.
- [7] SHANG X, DU J, ZHAO Y, et al. Effect of multiple freeze-thaw cycles on lipid degradation and lipid oxidation of grass carp surimi containing different amounts of pork back fat [J]. Korean Society for Food Science of Animal Resources, 2021, 41(6): 923.
- [8] DASZKIEWICZ T, PURWIN C, KUBIAK D, et al. Changes in the quality of meat (*Longissimus thoracis et lumborum*) from Kamieniec lambs during long-term freezer storage [J]. Animal Science Journal, 2018, 89(9): 1323-1330.
- [9] SHI L, YANG T, XIONG G, et al. Influence of frozen storage temperature on the microstructures and physicochemical properties of pre-frozen perch (*Micropterus salmoides*) [J]. LWT-Food Science & Technology, 2018, 92: 471-476.
- [10] 韩敏义,刘志勤,刘岳,等.反复冻融对鸡肉品质的影响[J].江苏农业学报,2013,29(1):167-171.
- [11] 夏秀芳,孔保华,郭园园,等.反复冷冻-解冻对猪肉品质特性和微观结构的影响[J].中国农业科学,2009,42(3):982-988.
- [12] LEYGONIE C, BRITZ T J, HOFFMAN L C. Oxidative stability of previously frozen ostrich *Muscularis iliofibularis* packaged under different modified atmosphere conditions [J]. International Journal of Food Science & Technology, 2011, 46(6): 1171-1178.
- [13] 蔡勇,阿依木古丽,徐红伟,等.冻融对兰州大尾羊肉品质、营养成分及超微结构的影响[J].畜牧兽医学报,2014, 45(2):243-248.
- [14] 辛建增,李铮,李欣,等.甘油醛-3-磷酸对羊肉色泽稳定性和高铁肌红蛋白还原的影响[J].食品科学,2018,39(16):112-117.
- [15] HUANG H, WANG L, XIONG G, et al. Influence of bleeding on myoglobin and meat quality changes of Channel catfish muscle during freeze-thaw cycles [J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2021, 45(10): 15877.
- [16] SHEN Y, GUO X, LI X, et al. Effect of cooking temperatures on meat quality, protein carbonylation and protein cross-linking of beef packed in high oxygen atmosphere [J]. Food Science and Technology, 2022, 154(15): 112633.
- [17] DIAO Y, CHENG X, WANG L, et al. Effects of immersion freezing methods on water holding capacity, ice crystals and water migration in grass carp during frozen storage [J]. International Journal of Refrigeration, 2021, 131(3): 581-591.
- [18] 郑杭娟,林慧敏.解冻过程对水产品特性的影响[J].食品研究与开发,2014,35(3):127-129.
- [19] 余力,贺稚非,EnkhmaaBatjargal,等.不同解冻方式对伊拉兔肉品质特性的影响[J].食品科学,2015,36(14):258-264.
- [20] CHENG S S, XIAO H, LI R R, et al. Influence of multiple freeze-thaw cycles on quality characteristics of beef semimembranous muscle: With emphasis on water status and distribution by LF-NMR and MRI [J]. Meat Science, 2019, 147: 44-52.
- [21] WANG YAO, LIANG HONG, XU RUYING, et al. Effects of temperature fluctuations on the meat quality and muscle microstructure of frozen beef [J]. International Journal of Refrigeration, 2020, 116(1): 1-8.
- [22] ZHANG Y M, HOLMAN B W B, PONNAMPALAM E N, et al. Understanding beef flavour and overall liking traits using two different methods for determination of thiobarbituric acid reactive substance (TBARS) [J]. Meat Science, 2019, 149: 114-119.
- [23] SOYER A, ÖZALP B, DALMIS Ü, et al. Effects of freezing temperature and duration of frozen storage on lipid and protein oxidation in chicken meat [J]. Food Chemistry, 2010, 120(4): 1025-1030.
- [24] DU X, LI H J, DONG C H, et al. Effect of ice structuring protein on the microstructure and myofibrillar protein structure of mirror carp (*Cyprinus carpio* L.) induced by freeze-thaw processes [J]. LWT-Food Science & Technology, 2020, 139: 110570.
- [25] 邓钰萍,李阳,马淑慧,等.不同剂型茶树油对反复冻融后北京鸭肉品质的影响[J].黑龙江畜牧兽医,2022,20:108-114.
- [26] YANG J, XIONG Y L. Comparative time-course of lipid and myofibrillar protein oxidation in different biphasic systems under hydroxyl radical stress [J]. Food Chemistry, 2018, 243: 231-238.
- [27] BAO Y, ERTBJERG P, ESTEVEZ M, et al. Freezing of meat and aquatic food: Underlying mechanisms and implications on protein oxidation [J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2021, 20(6): 5548-5569.
- [28] CHENG J, SUN J, YAO K, et al. Nondestructive detection and visualization of protein oxidation degree of frozen-thawed pork using fluorescence hyperspectral imaging [J]. Meat Science, 2022, 194: 108975.

- [29] SHI LIU, YIN TAO, WANG LAN, et al. Effect of pre-chilling time on the physicochemical properties of channel catfish during frozen storage [J]. *International Journal of Refrigeration*, 2020, 115: 56-62.
- [30] 乔鑫,潘丽,刘莹,等.反复冻融对羊肉蛋白质氧化及其品质影响的研究[J]. *食品科技*,2021,46(9):109-115.
- [31] 梁志理,杨昭,黄佳佳,等.顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用分析银鲑不同部位挥发性成分[J]. *食品科技*, 2020,45(3):307-314.
- [32] FERNANDO L N, BERG E P, GRUN I U. Quantitation of hexanal by automated SPME for studying dietary influences on the oxidation of pork [J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2003, 16(2): 179-188.
- [33] 陈红霞,贺稚非,朱慧敏,等.顶空固相微萃取和同时蒸馏萃取用于兔肉挥发性风味成分分析的比较研究[J]. *食品工业科技*,2014,35(3):288-291.
- [34] RASINSKA E, RUTKOWSKA J, CZARNICECKA-SKUBINA E, et al. Effects of cooking methods on changes in fatty acids contents, lipid oxidation and volatile compounds of rabbit meat [J]. *LWT-Food Science & Technology*, 2019, 110: 64-70.
- [35] 辛茜,陈德经,陈小华,等.顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用分析大鲵不同部位挥发性成分[J]. *食品科学*, 2019, 40(20):249-254.
- [36] 赵磊,张会敏,李煜彬,等.15种黄酮类化合物对烤鸡胸肉中杂环胺含量的影响[J]. *食品科学*,2019,40(23):19-25.