

Исследование миграции несвязанного формальдегида в фарш колбасных изделий

Л.А. АБРАМОВА

Научно-производственное объединение птицеперерабатывающей и  
клевкелатиновой промышленности "Комплекс"

Москва, СССР

Охрана природы и здоровья человека является одной из актуальных проблем, решение которой имеет большое социальное значение.

Основное требование к полимерным материалам, используемым в контакте с пищевыми продуктами: они не должны выделять в пищевые продукты химические вещества в количестве, оказывающем вредное действие на здоровье при поступлении в организм с пищей, водой.

В настоящее время в мясной промышленности широко используются белковые колбасные оболочки на основе коллагена, для дублирования которых применяются дистилляты копильных жидкостей, препарат "Вахтоль" с добавлением основного компонента, обладающего дубящими свойствами, формальдегид в виде раствора формалина.

Количество оставшихся после дублирования в оболочках химически несвязанных карбонильных соединений, в частности формальдегида, контролируется согласно действующим техническим условиям. Допустимый уровень миграции формальдегида из полимерных упаковочных материалов в водную вытяжку не должен превышать 0,1 мг/л [1].

В настоящее время накоплен большой фактический материал об интенсивности и характере миграции различных химических веществ из полимерных материалов в модельные среды при разных условиях. Данные о количественном содержании формальдегида в фарше колбасных изделий, упакованных в белковые оболочки, имеющие значительно более высокую степень миграции, отсутствуют.

Исследование миграции несвязанного формальдегида в фарш колбасных изделий, упакованных в белковые оболочки, осуществляли путем определения накопившегося формальдегида в колбасном фарше в зависимости от типа используемых оболочек и на различных стадиях термической обработки.

Для определения микроколичеств формальдегида в фарше колбасных изделий и миграции его из белковых колбасных оболочек (б.к.о.) в водную вытяжку использовали усовершенствованную нами хроматографическую методику определения его в тонком слое сорбента [2]. Метод основан на извлечении несвязанного формальдегида дистиллированной водой переводом его в производное -

формальдимедон, экстракции производного хлороформом с последующим хроматографированием в тонком слое на пластинах силифон. Чувствительность метода составляет 0,04 мкг в пробе (0,002 мг/л водной вытяжки или 0,01 мг/кг колбасного фарша). Определению формальдегида в водной вытяжке из белковых оболочек и колбасного фарша не мешают другие соединения - красящие вещества, аминокислоты, липиды, фенолы, карбонильные соединения и другие коэкстрактивные вещества. Характеристика точности метода, выраженная коэффициентом вариации, составляет 7-10% [3].

В качестве материала исследования использовали колбасный фарш полукопченых колбас одесской и минской и вареной диабетической колбасы, упакованных в пленки - белковую колбасную оболочку типа белковая с разным показателем миграции формальдегида в водную вытяжку. Для сравнения применяли натуральные пленки (черева и свиные), близкие по газопроницаемости к исследуемым белковым оболочкам, а также целлофановую пленку.

В качестве теста, включающего воздействие дымовых газов за счет диффузионных процессов на фарш колбасных изделий, применяли 3-слойную пленку (целлофан-алюминиевая фольга-полиэтилен). Расчет достоверности результатов полученного экспериментального материала осуществляли, исходя из среднего арифметического 6-8 определений ( $\bar{M}$ ), средней квадратичной ошибки измерения ( $m$ ), из таблиц показателей существенной разницы ( $t$ ), коэффициента корреляции ( $r$ ) со степенью надежности 0,9-0,95.

Согласно технологии получения колбас процесс термической обработки включает в себя несколько операций: осадку сырых колбас, их обжарку, варку, охлаждение, копчение, сушку.

В зависимости от вида колбас меняются режимы обработки фарша. На стадии осадки возможен процесс миграции несвязанного формальдегида из белковых колбасных оболочек в пограничный слой сырого фарша. На стадии обжарки (горячего копчения) воздействие дымовых газов, имеющих в своем составе более 200 компонентов неполного сгорания древесины, в частности, низкомолекулярные кислоты (муравьиная, уксусная и др.), фенолы, карбонильные соединения (формальдегид, уксусный альдегид и др.), обуславливает диффузию компонентов через пленки в поверхностные слои фарша колбасных изделий. О взаимодействии летучих компонентов дыма с основными частями мяса свидетельствует образование в процессе обжарки веществ, ответственных за вкус и аромат.

В производстве вареных и полукопченых колбас при обжарке тепловая денатурация белков приводит к высвобождению части связанной воды, на стадии варки происходит отделение жидкости, что определяет потери массы. После варки полукопченые колбасы подвергаются копчению и сушке. В процессе копчения колбасные изделия обрабатываются дымовыми газами и частично обезвоживаются в результате испарения влаги. В колбасном фарше накапливаются фенолы и альдегиды. Таким образом, при обработке колбасного фарша имеют место, с одной стороны, процессы диффузии влаги из центра к периферии продукта, испарение воды с поверхностного слоя во внешнюю среду, с другой - миграция несвязанного формальдегида из б.к.о. в прилегающий слой колбасного фарша, а также диффузия летучих компонентов дыма через оболочку в колбасный фарш. При охлаждении под душем после варки может иметь место процесс миграции несвязанного формальдегида из б.к.о. и удаление его с водой.

Для оценки влияния отдельных стадий на процесс накопления несвязанного формальдегида в колбасном фарше необходимо определить зависимость содержания формальдегида в фарше от показателя миграции для белковых колбасных оболочек. Содержание несвязанного формальдегида в фарше

колбасных изделий в зависимости от вида оболочки представлено в табл. I. Как видно из таблицы, увеличение показателя миграции формальдегида для Б.к.о. от 0,22 до 1,32 мг/л не изменяет достоверно содержание несвязанного формальдегида в водной вытяжке, в колбасном фарше количество его находится на уровне образцов из непроницаемой 3-слойной пленки, исключая влияние дымовых газов и обеспечивающей сохранение исходного содержания формальдегидов, в том числе низкомолекулярных - формальдегида. Отсутствие достоверной разницы в содержании формальдегида в контрольных и опытных образцах диабетической колбасы также свидетельствует об отсутствии закономерного влияния типа оболочки и показателя миграции на содержание несвязанного формальдегида в колбасном фарше. Содержание формальдегида зависит от типа фарша. Наименьшее количество его (0,73-1,10 мг/кг) содержалось в одесской полукопченой колбасе, наибольшее (1,84-2,22 мг/кг) - в вареной. Вместе с тем полукопченые колбасы, подвергаемые копчению, должны бы содержать больше несвязанного формальдегида за счет диффузии его из дыма в фарш. Однако этого не наблюдается. Из литературных данных [4] известно, что степень связывания формальдегида белками повышается при увеличении ионной силы в результате добавления к фаршу хлористого калия. В связи с этим можно предположить, что увеличение содержания соли в рецептуре одесской колбасы (до 4,5% вес.) по сравнению с диабетической (до 1,8% вес.) приводит к снижению содержания свободного формальдегида. Способность формальдегида связываться с белками и другими веществами обуславливают антибактерицидные и консервирующие свойства дыма. Образование уплотненного наружного слоя на стадии обжарки замедляет процесс удаления влаги, следовательно, и процесс миграции несвязанного формальдегида в фарш колбасных изделий.

Т а б л и ц а I  
Table 1

Содержание несвязанного формальдегида в фарше колбасных изделий, полученных в оболочках разных видов

The content of free formaldehyde in sausage-meat packed in various films.

Колбасные изделия Cooked meat	Тип оболочки Film type	Величина миграции формальдегида из Б.к.о., мг/л The degree of formaldehyde migration from p.s.f., mg/l	Содержание несвязанного формальдегида The content of free formaldehyde	
			В мг/л водной вытяжки in mg/l of water extract	В мг/кг фарша in mg/kg of sausage meat M ± m
I	2	3	4	5
Полукопченая одесская Half-smoked odesskaya	Б.к.о., дубленая дистиллятом P.s.f., distillate tanned	1,32	0,15	0,76 ± 0,07
Полукопченая одесская Half-smoked odesskaya	Б.к.о., дубленая дистиллятом P.s.f., distillate tanned	0,94	0,19	0,93 ± 0,06
Полукопченая одесская Half-smoked odesskaya	Б.к.о., дубленая дистиллятом P.s.f., distillate tanned	0,28	0,22	1,10 ± 0,06
Полукопченая одесская Half-smoked odesskaya	Б.к.о., дубленая дистиллятом P.s.f., distillate tanned	0,19	0,20	1,00 ± 0,08
Полукопченая одесская Half-smoked odesskaya	Б.к.о., дубленая глюкозальем P.s.f., glucozal tanned	0,22	0,20	1,02 ± 0,04
Полукопченая одесская Half-smoked odesskaya	Синюга говяжья	-	0,15	0,73 ± 0,05
Полукопченая одесская Half-smoked odesskaya	3-слойная пленка 3-layered film	-	0,21	1,06 ± 0,11

Продолжение табл. I  
The extention of table 1

1	2	3	4	5
Вареная диабетическая колбаса Boiled diabetic	Б.к.о., дубленая дистиллятом P.s.f., distillate tanned	0,30	0,39	1,94 ± 0,15
Вареная диабетическая колбаса Boiled diabetic	Б.к.о., дубленая дистиллятом P.s.f., distillate tanned	0,21	0,37	1,84 ± 0,14
Вареная диабетическая колбаса Boiled diabetic	Б.к.о., дубленая глюкозалем P.s.f., gluoxal tanned	0,29	0,41	2,12 ± 0,11
Вареная диабетическая колбаса Boiled diabetic	Черева говяжьи	-	0,43	2,22 ± 0,15
Вареная диабетическая колбаса Boiled diabetic	Целлофан Cellophane	-	0,40	2,03 ± 0,13
Вареная диабетическая колбаса Boiled diabetic	3-слойная пленка 3-layered film	-	0,42	2,19 ± 0,15

Нами были проведены опыты с целью исследования влияния стадий термической обработки колбас на изменение содержания несвязанного формальдегида в фарше. Были использованы пленки с разной степенью миграции формальдегида в водную вытяжку (табл. 2).  
Как видно из таблицы, на стадиях обжарки и варки не наблюдается, как и следовало ожидать, зависимости содержания формальдегида в фарше от показателя миграции для б.к.о. В процессе копчения происходит некоторое увеличение содержания несвязанного формальдегида в колбасном фарше. Различия достоверны с надежностью 0,95.  
Таким образом, использование процесса копчения оказывает влияние на изменение содержания формальдегида в колбасном фарше за счет диффузии формальдегида из дымовых газов через оболочку в фарш колбасных изделий.

Т а б л и ц а 2  
T a b l e 2

Влияние режима термической обработки на содержание формальдегида в фарше минской колбасы  
The influence of heat treatment regime on the content of formaldehyde in minskaya sausage meat

Оболочка Film	Величина миграции формальдегида из оболочки в водную вытяжку, мг/л The degree of formaldehyde migration from the film to the water extract, mg/l	Обжарка, варка		Обжарка, варка, копчение	
		в мг/л водной вытяжки in mg/l of water extract	в мг/кг фарша in mg/kg of sausage-meat M ± m	в мг/л водной вытяжки in mg/l of water extract	в мг/кг фарша in mg/kg of sausage-meat
Б.к.о., дубленая дистиллятом P.s.f., distillate tanned	1,57	0,13	0,65 ± 0,10	0,16	0,79 ± 0,12
Б.к.о., дубленая глюкозалем P.s.f., gluoxal tanned	0,29	0,15	0,73 ± 0,11	0,18	0,87 ± 0,14
Черева говяжьи	0	0,14	0,71 ± 0,08	0,17	0,81 ± 0,02

Для оценки уровня миграции несвязанного формальдегида в фарше колбасных изделий нами определена зависимость содержания несвязанного формальдегида от глубины слоя фарша в батонах вареной и полукопченой колбасы типа диабетической и одесской.  
Показано (табл. 3), что по технологии получения вареных колбас в противоположность полукопченой в пробах фарша, взятых из наружного слоя батона толщиной 1,5 см, содержится несвязанного формальдегида достоверно меньше (P = 0,95), чем в пробах, приготовленных из оставшейся внутренней части батона. Это можно объяснить в первом случае возможной потерей несвязанного формальдегида с поверхностного слоя за счет миграции его с поверхности в водно-паровую фазу на

конечной стадии обработки вареных колбас (варка), во втором случае для полукопченых колбас происходит обратный процесс - диффузия свободного формальдегида из дымовых газов на стадии копчения в поверхностный слой колбасных изделий.

Таблица 3  
Table 3

Содержание формальдегида в пробах колбасного фарша, отобранных из разных по толщине участков батона  
The content of formaldehyde in sausage-meat taken from sausage pieces of different thickness

Колбасные изделия Cooked meat	Тип оболочки Film type	Наименование пробы фарша The name of the sausage-meat sample	Содержание формальдегида The content of formaldehyde	
			в мг/кг фарша in mg/kg of sausage-meat	в мг/л водной вытяжки in mg/l of water extract
I	2	3	4	5
Диабетическая вареная $\varnothing$ 65 см Diabetic boiled	Б.к.о. P.s.f.	Средняя проба фарша Medium sausage-meat sample	$1,94 \pm 0,15$	0,40
Диабетическая вареная $\varnothing$ 65 см Diabetic boiled	Б.к.о. P.s.f.	Проба из наружного слоя батона толщиной 1,5 см The external layer sample 1,5 cm thickness	$1,51 \pm 0,14$	0,31
Диабетическая вареная $\varnothing$ 65 см Diabetic boiled	Б.к.о. P.s.f.	Проба из оставшейся внутренней части батона The rest of the inner part sample	$2,12 \pm 0,11$	0,43
Одесская полукопченая $\varnothing$ 65 см Odesskaya half-smoked	Б.к.о. P.s.f.	Средняя проба фарша The medium sausage-meat sample	$1,10 \pm 0,06$	0,22

Продолжение табл. 3  
The extension of table 3

I	2	3	4	5
Одесская полукопченая $\varnothing$ 65 см Odesskaya half-smoked	Б.к.о. P.s.f.	Проба из наружного слоя батона толщиной 1,5 см The external layer sample 1,5 cm thickness	$1,12 \pm 0,07$	0,20
Одесская полукопченая $\varnothing$ 65 см Odesskaya half-smoked	Б.к.о. P.s.f.	Проба из оставшейся внутренней части батона The rest of the inner part sample	$0,90 \pm 0,06$	0,23

Таким образом, на основании экспериментального исследования можно сделать следующие выводы. Уровень миграции несвязанного формальдегида белковых колбасных оболочек не определяет процесс накопления формальдегида в фарше колбасных изделий. Его содержание зависит от типа и рецептуры колбасного фарша, в частности, от содержания соли и не зависит от типа оболочки. Для полукопченых колбас возможен процесс накопления формальдегида в поверхностном слое за счет диффузии формальдегида через оболочку из дымовых газов.

#### Л и т е р а т у р а

1. Шефтель В.О., Катаева С.Е. Миграция вредных химических веществ из полимерных материалов. "Химия", М., 1978.
2. Успенцева А.З., Дрегвал Г.Ф. Хроматографический метод определения микроколичеств формальдегида в продуктах сахарного производства. "Сахарная промышленность", № 2, 1979.
3. Абрамова Л.А., Павленко Н.М. Хроматографический метод определения несвязанного формальдегида в фарше колбасных изделий и в белковых оболочках. Труды ВНИИМП, т. XXV, М., 1981.
4. Костюх S., Sikorski Z. Взаимодействие формальдегида с белками трески в процессе холодильного хранения. Congelât., conserv.état congelé et liophils Subst.biol.et chim. Paris, s. 197-207, 1977.